



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

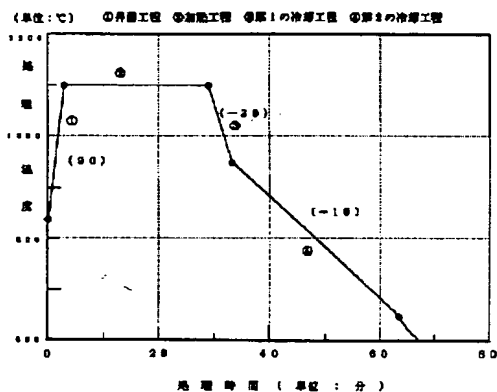
(11) Publication number: **10313133 A**(43) Date of publication of application: **24 . 11 . 98**(51) Int. Cl. **H01L 33/00**(21) Application number: **09119633**(71) Applicant: **SHOWA DENKO KK**(22) Date of filing: **09 . 05 . 97**(72) Inventor: **UDAGAWA TAKASHI**(54) **METHOD OF FORMING III NITRIDE SEMICONDUCTOR**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To form an active layer having an inhomogeneous crystal structure by heating an In-contg. III nitride crystal layer at a specified rate and heating temp. for specified time, and cooling it at a first and a second different rates.

**SOLUTION:** An In-contg. III nitride semiconductor crystal layer formed at a temp.  $T$  ( $650^{\circ}\text{C} < T \leq 950^{\circ}\text{C}$ ) is heated at  $30^{\circ}\text{C}/\text{min.}$  or more from  $T$  to  $T'$  ( $950^{\circ}\text{C} < T' \leq 1200^{\circ}\text{C}$ ). The total time for heating the crystal layer at  $T'$  is limited to 60 min. or less. This layer is then cooled at  $20^{\circ}\text{C}/\text{min.}$  or more from  $T'$  to  $950^{\circ}\text{C}$  in a first step and less than  $20^{\circ}\text{C}/\text{min.}$  from  $950^{\circ}\text{C}$  to  $650^{\circ}\text{C}$  in a second step. Limiting the cooling rate forms a slave phase in a main phase and accelerates inhomogenizing the crystal structure or the compsn. of the In-contg. III nitride active layer to form a III nitride semiconductor active layer.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-313133

(43)公開日 平成10年(1998)11月24日

(51)IntCl.<sup>8</sup>

H 0 1 L 33/00

識別記号

F I

H 0 1 L 33/00

C

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 24 頁)

(21)出願番号

特願平9-119633

(22)出願日

平成9年(1997)5月9日

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 宇田川 隆

埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電  
工株式会社秩父研究所内

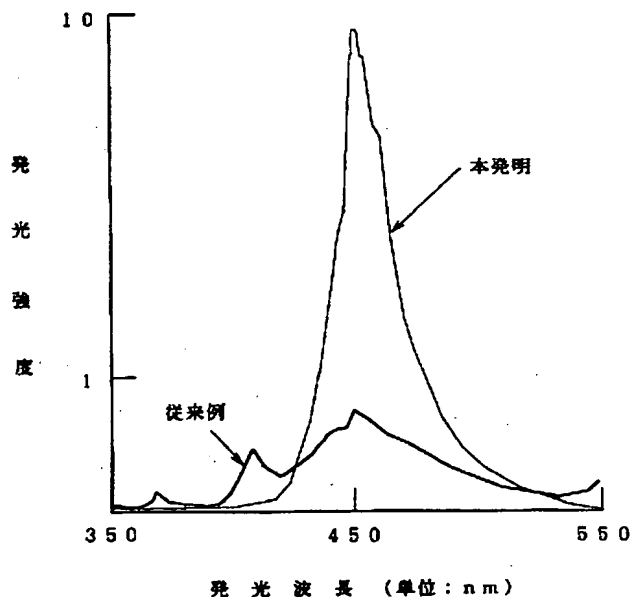
(74)代理人 弁理士 矢口 平

(54)【発明の名称】 III族窒化物半導体の形成方法

(57)【要約】

【課題】 組織的に不均質なインジウム含有III族窒化物半導体活性層の安定的な形成方法を提供する。

【解決手段】 インジウム含有III族窒化物活性層を適正な速度で昇温する工程と、加熱温度で所定の期間加熱する工程と、冷却速度を異にする第1及び第2の冷却工程の全工程を通過させて主体相と従属相とからなる組織的に不均質なインジウム含有III族窒化物半導体活性層を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 温度 $T^{\circ}\text{C}$ （但し、 $650^{\circ}\text{C} < T \leq 950^{\circ}\text{C}$ ）で形成したインジウム含有III族窒化物半導体結晶層からインジウム濃度を異にする複数のIII族窒化物半導体相から構成される組成的に不均質なIII族窒化物半導体活性層を形成するに際し、 $T^{\circ}\text{C}$ で成長したIII族窒化物結晶層を $T^{\circ}\text{C}$ から $T'^{\circ}\text{C}$ （但し、 $950^{\circ}\text{C} < T' \leq 1200^{\circ}\text{C}$ ）に毎分 $30^{\circ}\text{C}$ 以上の速度で加熱する昇温工程と、該結晶層を $T'$ で示される帯域の温度で被熱する時間を合計して60分以下に制限した加熱工程と、該結晶層を $T'$ より $950^{\circ}\text{C}$ 迄、毎分 $20^{\circ}\text{C}$ 以上の速度で冷却する第1の冷却工程と、該結晶層を $950^{\circ}\text{C}$ から $650^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度に毎分 $20^{\circ}\text{C}$ 未満の速度で冷却する工程を含む第2の冷却工程を備えたIII族窒化物半導体の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、窒化ガリウム・インジウム（GaInN）等のIII族窒化物半導体活性層の形成方法に係わり、特に高出力の発光素子用途の発光層として好適な不均質な内部組織を有するIII族窒化物半導体活性層の形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$ （ $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x$ 、 $y < 1$ 、 $z \neq 0$ ）等のインジウムを含有するIII族窒化物半導体は、青色或いは緑色等の短波長光を放射する発光ダイオード（LED）やレーザーダイオード（LD）等や、高移動度電界効果型トランジスタ（MODFET）等の電子デバイス用途の母体材料を構成する一構成層として利用されている。特に、窒化ガリウム・インジウム混晶（ $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ ： $0 \leq x \leq 1$ ）からなる結晶層は発光素子にあっては活性層、即ち発光層として常用されるに至っている。

【0003】LED等の発光素子にあって、素子の呈する発光強度は発光層を構成する結晶層の結晶品質並びに結晶学的な内部組織に大きく依存する。例えば、従来から発光強度に優れる発光素子を得るために発光層を構成する結晶層には、（1）転位や積層欠陥等の結晶欠陥密度が小であること、（2）抵抗値等の電気的特性が均一であることなどの品質が要求されている。混晶層を発光層とする場合にあっては、これらの品質に更に層内の混晶組成比の均一性が要求されて来た。III族窒化物発光素子で発光層として利用される窒化ガリウム・インジウム混晶層にあっても（1）結晶の均質性、（2）組成の均一性が従通りの主たる要求項目であった。換言すれば、均質な結晶性と均一な混晶組成比を有する所謂、単一の組成の均質な相（phase）からなる窒化ガリウム・インジウム混晶層が、発光強度を向上させる上に都合が良い発光層として漠然的に且つ慣習的に要求されて来たのが現状である。

【0004】発光層としての窒化ガリウム・インジウム混晶には、結晶性の均質性や混晶組成比の均一性が要求される一方で、均質な混晶組成比を有する窒化ガリウム・インジウム混晶を安定して定常的に得るには、成長上の多大の困難さが伴うことが教示されている。その主たる原因は窒化ガリウム・インジウム結晶層が混晶組成比を相互に異にする相に分離する性質を保有していることによる（Jpn. J. Appl. Phys., 46

（8）（1975）、3432.）。窒化ガリウム・インジウム結晶層に於いて、混晶を構成する窒化ガリウムと窒化インジウムの双方の共有結合半径の相違による非混和性から、混晶層内部に混晶組成比の不均一が生ずることは最近の研究に於いても確認されている（1996年秋季第57回応用物理学会学術講演会講演予稿集No. 1、講演番号8p-ZF-14、209頁参照）。即ち、従来から思料されていたのとは逆に、発光層として利用されている窒化ガリウム・インジウム結晶層は、本来組成が均一な混晶層とは成り難いのが明らかになりつつある。

【0005】しかも、窒化ガリウム・インジウム結晶層等のインジウムを含有するIII族窒化物半導体が発光層とするLEDなどの発光素子にあって、素子の発光出力は発光層を構成するIII族窒化物半導体結晶層内部の結晶組織構造に依存することが最近、知れるに至っている。窒化ガリウム・インジウムを発光層とする発光素子の場合、発光出力は必ずしも発光層を構成する結晶層の結晶組織的な均質性の向上をもって達成されるのではなく、むしろ適度の結晶組織的な不均質性を存在させることをもって助長されると思料されるに至っている。即ち、発光層の結晶学的な不均質性は発光素子の発光出力に影響を与える支配的な因子として重要視されている。窒化ガリウム・インジウム結晶層を例にすれば、結晶組織的な不均質性とは（1）インジウム濃度の不均一性であり、また（2）相の多様性などである。より具体的に記述すれば、インジウム濃度を異にする複数の相からなる窒化ガリウム・インジウム結晶層は、結晶組織的な不均質性を内在する発光層の主要な例である。複数の相からなる結晶層の一例には、基板表面近傍の格子配列と略平行な格子配列を有する薄層状の固体相と、これとは配列方向を異にする粒状の固体相等を含む窒化ガリウム・インジウム結晶層が挙げられる。

【0006】インジウムを含有するIII族窒化物半導体発光層の代表な例を窒化ガリウム・インジウム発光層とし更に説明を加えるに、窒化ガリウム・インジウム結晶層の相の多様性は上述の如く窒化ガリウム・インジウムの非混和性と云う熱力学的な性質に起因するものである。従って、窒化ガリウム・インジウム結晶層の非混和性に主に基づく結晶学的な相の不均質性の度合いは、その成長過程或いはそれに付随するプロセスで被る加熱或いは冷却等の熱的条件に依存することが示唆される。此

処で均質で単一の相から構成される従来の認識によった窒化ガリウム・インジウム結晶層を発光層として具備するLED用途の積層構造体の形成時の温度的な変化を省みる。先ず、図1に窒化ガリウム・インジウム発光層を備えた代表的な従来のLED用途積層構造の断面模式図を提示する。積層構造体は基板(101)表面上に順次、積層した低温緩衝層(102)、下部クラッド層(103)、発光層(104)、上部クラッド層(105)及びコンタクト層(106)各構成層から構成されるのが通例である。この積層構造体を接合様式の観点から分類すれば、発光層(104)と上下のクラッド層((103)及び(105))とで形成されるダブルヘテロ(DH)接合構造を含むものとなる。発光層は不均質性等に特に言及されていない従来の窒化ガリウム・インジウム結晶層から構成されている。図2にこの様なLED用途の積層構造体を構成する各構成層の成長に供される温度変化の従来の開示例を示す(「光学」、第22巻第11号(1993年11月)、670~675頁参照)。窒化ガリウム・インジウム結晶層からなる発光層を成長する過程(114)に到達する以前には、(イ)積層構造体を形成するに当たり基板となる材料の表面を清浄とするために基板材料を室温近傍の温度から約900℃から約1200℃の間の温度に昇温する過程(107)、(ロ)基板表面の清浄化のために通常は一定温度で一定の時間実施されるのサーマルエッチング過程(108)、(ハ)サーマルエッチングを実施する温度より緩衝層の成長温度へ冷却する過程(109)、(ニ)一般には約400℃~約600℃の一定の温度でサーマルエッチングを施した基板表面上に緩衝層を成長する過程(110)、(ホ)比較的低温で成長した緩衝層上に下部クラッド層を兼用する、例えば伝導性をnとする窒化ガリウム(GaN)層を成長するために、約900℃~約1200℃の間の温度に昇温する過程(111)、(ヘ)通常、約900℃~約1200℃の間の一定の温度で下部クラッド層を成長する過程(112)、及び(ト)下部クラッド層の成長を終了した後、窒化ガリウム・インジウムからなる発光層を成長するための温度へ積層構造体(基板)の温度を降下させる過程(113)を経過するのが極く一般的となっている。窒化ガリウム・インジウム発光層を成長する当たり成長温度を取えて低下させるのは易昇華性の窒化ガリウム・インジウム結晶の熱的分解や逸失を成長温度の低下をもって抑制するためである(JOURNAL DE PHYSIQUE IV, Vol. 5 (C5) (1995)、C5-1173~C5-1178頁参照)。

【0007】発光層となる窒化ガリウム・インジウム結晶層の成長を行う過程(114)の温度は有機金属熱分解気相成長法(MOCVD)を例にすれば約650℃~約950℃が一般的である。成長温度に幅が存在するのは、目的とするインジウム組成比に依存して結晶性の観

点から最適な成長温度が異なるからである。高いインジウム組成比の窒化ガリウム・インジウム結晶層の成膜を期す程、一般には低温度で成長が実施されている。一方、窒化ガリウム・インジウム結晶層の結晶性は成長温度の低下に伴い悪化する。青色等の短波長LED用途の窒化ガリウム・インジウム発光層にあっては、インジウム組成比は、実用上約0.05(5%)から約0.20(20%)の範囲内に設定されることが多い。この様なインジウム組成比の窒化ガリウム・インジウム結晶層は良好な結晶性及びインジウムの取り込まれ率の維持の双方の項目を折衷的に考慮した場合、成長温度として約800℃~約900℃が好ましいとされている。

【0008】発光層の形成を終了した後は、再び昇温して上部クラッド層等を形成するための昇温過程(115)に移行する。上部クラッド層は窒化アルミニウム・ガリウム混晶層から構成するのが一般的である。その形成温度は概ね950℃~1200℃を越える温度に設定されている。従って、この過程では発光層は発光層の成長温度から950℃~1200℃の範囲の温度へ昇温される。しかし、従来技術に於いてこの昇温過程での昇温速度を明確に規定した例はない。昇温後は発光層上に上部クラッド層及びコンタクト層を形成する過程(116)となる。コンタクト層は窒化ガリウムから構成するのが通常である。その形成温度は上部クラッド層の場合とほぼ同様の約950℃~1200℃前後の温度とするのが一般的である。従って、発光層上に機能層を重ねさせる際には、云わば発光層はその成長温度よりもより高温に暴露されるのが通例である。発光層上へ機能層を重ねるために発光層が高温に曝される期間は、最低限所望の層厚に至る迄実施される機能層の成膜時間である。通常は機能層の成長を開始する以前に、成長用原料ガスの流量の安定化等のために高温の機能層成長温度に暫時待機する期間を設けるのが一般的である。発光層上への機能層の配置に伴い発光層が高温に暴露される期間は、従来例に於いては機能層の成長開始以前の待機期間を含めて5分から240分間(「固体物理」、第25巻第6号(1990年6月)、35~41頁)、或いは約60分間である(J. Crystal Growth, 98 (1989)、209~219頁。)。これら従来に於ける高温での待機時間はあくまでも所望する層厚の機能層を得るために要する成長期間から決定されるものである。この発光層の成長温度より高温に発光層が滞在する期間が長期に亘れば、発光層の結晶組織に変化を来すであろうことは十分に推測される。しかし、現時点に於いて発光層をその成長温度より高温で保持する場合に結晶組織の変遷の観点から高温での滞在期間を明確に規定した例は知られていない。窒化ガリウム・インジウム結晶層を発光層とする上記の如くの積層構造体の形成が完了した後は、積層構造体を室温近傍の温度迄降温する冷却工程(117)に移行する。室温近傍の温度には自然

放冷によって降温するのが通例であるが、冷却（降温）速度を規定する技術例がある（特開平8-32113号公報参照）。従来の技術例に於いて冷却（降温）速度を規定する目的は積層構造体が被る歪の量の低減にある

（上記の特開平8-32113号公報参照）。即ち、この従来技法は冷却時に於ける急激な温度変化に因り積層構造体の全体にクラック等の不具合が発生するのを抑制するための手段であって、特に窒化ガリウム・インジウム発光層の内部の結晶組織或いは混晶組成の不均一化を意識的に変更することを意図した手段となっていない。即ち、窒化ガリウム・インジウム結晶層を発光層として包含する積層構造体を形成する従来の方法にあっても、発光層の不均一化を促進する若しくは結晶学的な内部組織等に変更を加えることを意図した特別な手段、例えば適当な昇温或いは冷却手段を備えた発光層の形成方法は未だ開示されていない。要約すれば、混晶組成比の乱雑性等を備えた窒化ガリウム・インジウム結晶層を安定して得る特定の目的をもった窒化ガリウム・インジウム発光層の形成方法は、従来技術に於いて採用されるに至っていない。

【0009】以上、窒化ガリウム・インジウム結晶層からなる発光層を具備したLED用途の積層構造体の従来からの形成方法を成長温度の経時的な変化から記述した。温度プロセスの観点からの従来技術の要点は、

（A）発光層とする窒化ガリウム・インジウム発光層は形成終了後に高温に昇温する、（B）発光層上への機能層の重層が終了するに至る迄の期間に発光層は高温下に暴露される、及び（C）結晶の内部組織の形態変化の制御の観点から見て適正化されていない速度で冷却することである。発光層の成長が終了した後の昇温の過程は相分離現象から観れば、上記の様な昇温過程は相分離が促進される過程である。或いは特定の元素の転位などの特定領域への凝縮等により、「核」の発生が助長される過程である。しかしながら、この様な熱的挙動の観点から発光層の内部の結晶組織に発光素子にとって好都合となる何らかの変化を来すための昇温条件は確定されていないのが実状である。また、発光層は設定された成膜速度の基で所望する層厚に到達する迄、高温に継続して保持されるのが従来の常であった。相分離現象の観点からすれば、高温での保持期間の冗長は分離した相が醸成される過程であり、分離した相の体積が増加する或いは形状に変化を来す過程である。従って、高い発光出力をもたらすに好都合な発光層とするには、発光層上に他の層を重層する場合等に於ける高温での保持期間を規制する必要があるにも拘らず、現状に於いて成膜温度以上の高温に於ける窒化ガリウム・インジウム発光層の保持期間に関してその熱的挙動の観点からの規定は未だ知られていない。窒化ガリウム・インジウム結晶層を発光層として具備した積層構造体の形成を終了した後の冷却方法についても事態は同様で、上記の如く積層構造体が被る歪な

どの観点から決定されているに過ぎない。熱的な現象からすれば冷却過程は相の占有する体積の平均化或いは分離相の分布の均等化が達成される過程であって、分離相の体積並びに形状の均等化に影響を及ぼす過程である。窒化ガリウム・インジウム結晶の熱的挙動に鑑み冷却の条件に言及した従来例はない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は高輝度の短波長発光素子用途の発光層として好都合とされる不均質な結晶組織を有する発光層を安定的に得るために、インジウム含有III族窒化物半導体の熱的な挙動の観点から最適化された発光層の被熱プロセスを提示することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は温度 $T^{\circ}\text{C}$ （但し、 $650^{\circ}\text{C} < T \leq 950^{\circ}\text{C}$ ）で形成したインジウム含有III族窒化物半導体結晶層からインジウム濃度を異にする複数のIII族窒化物半導体相から構成される組成的に不均質なIII族窒化物半導体活性層を形成するに際し、 $T^{\circ}\text{C}$ で成長したIII族窒化物結晶層を $T^{\circ}\text{C}$ から $T'^{\circ}\text{C}$ （但し、 $950^{\circ}\text{C} < T' \leq 1200^{\circ}\text{C}$ ）に毎分 $30^{\circ}\text{C}$ 以上の速度で加熱する昇温工程と、該結晶層を $T'$ で示される帯域の温度で被熱する時間を合計して60分以下に制限した加熱工程と、該結晶層を $T'$ より $950^{\circ}\text{C}$ 迄、毎分 $v^{\circ}\text{C}$ の速度で冷却する第1の冷却工程と、該結晶層を $950^{\circ}\text{C}$ から $650^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度に毎分 $w^{\circ}\text{C}$ （但し、 $v > w$ ）の速度で冷却する工程を含む第2の冷却工程を備えたIII族窒化物半導体活性層の形成方法を提供する。特に、上記の冷却速度 $v$ を $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上に、冷却速度 $w$ を $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 未満に制御することを特徴とするIII族窒化物半導体活性層の形成方法を提供するものである。

【0012】本発明に係わるインジウムを含有するIII族窒化物半導体から成る活性層は、一般式  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$  ( $x+y+z=1$ ,  $0 \leq x$ ,  $y < 1$ ,  $z \neq 0$ ) で表されるものがある。また、一般式  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}_{1-a}\text{As}_a$  ( $x+y+z=1$ ,  $0 \leq x$ ,  $y < 1$ ,  $z \neq 0$ ,  $0 \leq a < 1$ )、或いは一般式  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}_{1-b}\text{P}_b$  ( $x+y+z=1$ ,  $0 \leq x$ ,  $y < 1$ ,  $z \neq 0$ ,  $0 \leq b < 1$ ) で表される砒素（As）やリン（P）などの、窒素以外の第V族元素を構成元素とする窒化物化合物半導体からも本発明に係わる活性層を構成することができる。本発明ではこれらのIII族窒化物化合物半導体材料から活性層を形成した後、当該活性層の結晶組織に変更を与えることを目的として最適化された熱処理を施すのであるが、この熱処理は活性層の配置状況に拘らず、即ち、積層構造体に於ける様々な活性層の配置状況に拘らず施すことができる。要は熱処理の対象とする積層構造体には活性層の配置等の構成上の特別な限定は加わらない。活性層が表面に露呈する構成の積層

構造体であっても、また、活性層上に他のIII族窒化物半導体層を重ねた構成の積層構造体であっても構わない。活性層の配置状況からみて最も簡略な重層構成からなる積層構造体の一例には、サファイアのC（またはc）結晶面、M（またはm）結晶面或いはR（またはr）結晶面からなる基板表面上に、III族窒化物半導体活性層を直接重層してなる構造体が挙げられる。発光素子用途の積層構造体は通常は活性層の周辺に発光に関係して種々の電氣的な機能を果たすクラッド層を配置したヘテロ接合構成となるため、積層構造体の構造はより複雑となる。発光素子用途のIII族窒化物半導体からなる一般的な非対称積層構造体の構成例は前記の図1に観ることができる。

【0013】本発明では温度 $T^{\circ}\text{C}$ で形成した上記の如くのインジウム含有III族窒化物半導体結晶層から、インジウム濃度を異にする複数のIII族窒化物半導体相から構成される組成的に不均質なIII族窒化物半導体活性層を形成するために、活性層に熱処理を施すものである。活性層の形成温度（ $T^{\circ}\text{C}$ ）を $650^{\circ}\text{C}$ を越え $950^{\circ}\text{C}$ 以下とするのは従来からのインジウム含有III族窒化物半導体層、特に窒化ガリウム・インジウム結晶層の一般的な成長温度がこの範囲にあるからに過ぎない。即ち、本発明は従来の成長温度で成長させた全ての活性層に適用するものである。組成的に不均質なIII族窒化物半導体活性層とは、活性層の内部でのインジウムの組成比（濃度）が不均一である活性層を云う。インジウムを含有するIII族窒化物半導体にあつては、インジウム組成比の不均一性は熱処理により分離して発生した相の相互間に於けるインジウム濃度の差異に基づいている。窒化ガリウム・インジウムからなる活性層を例にして説明すれば、熱処理により様々なインジウム組成比の相が活性層内に発生することをもって組成的に不均一な窒化ガリウム・インジウム活性層と成る。より具体的に示せば、例えば窒化ガリウム（Ga<sub>0.95</sub>In<sub>0.05</sub>N）からなる固体相とインジウム組成比を0.05（5%）とするGa<sub>0.95</sub>In<sub>0.05</sub>N混晶からなる固体相とインジウム組成比を0.15（15%）とするGa<sub>0.85</sub>In<sub>0.15</sub>N混晶からなる固体相とが混在してなる窒化ガリウム・インジウム活性層などは、組成的に不均一なIII族窒化物半導体活性層の一例である。これらインジウム組成比を異にする固体相が活性層内で占有する領域は同等とは限らない。一般的な傾向をもってすれば、インジウム含有III族窒化物半導体結晶層は熱処理を施すと、活性層の大部分を占有する主たる相（主体相と仮称する）と、主体相の一部の領域を占める従属的な相（従属相と仮称する）とに分離する傾向がある。主体相は概してインジウム組成比を比較的小とする材料から構成され、従属相は高インジウム組成比の材料から構成される傾向がある。形態的にみれば、主体相は単結晶、多結晶或いは無定形（アモルファス；amorphous）、またはこれらの結晶形態が混在す

る層として存在する場合が多い。従属相は外形を方形状、多角形状或いは球状などとして主体相の内部に散在している場合がほとんどである。

【0014】本発明では、 $T^{\circ}\text{C}$ から活性層の加熱温度である $T'^{\circ}\text{C}$ へ昇温する際の昇温速度を毎分 $30^{\circ}\text{C}$ 以上、例えば $50^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とする。昇温速度がこれより遅いとIn原子が転位等の欠陥に集中し易くなるからである。発光層を $T^{\circ}\text{C}$ からより高温へと加熱する過程は、いわば発光層を構成するインジウム含有III族窒化物半導体層にあつて主体相内に従属相の形成を誘引する「核」を発生させる段階である。この「核」を起源にしてやがて従属相に発展する。従属相は例えば、通常の透過電子顕微鏡（TEM）を利用した活性層の断面TEM観察法により、その存在を確認できる。断面TEM法では、主体相に断面形状を台形状或いは円形状などとする粒状の従属相が散在する模様をコントラスト像として撮像できる。インジウム組成比の大小による断面TEM像にあつてインジウム濃度を主体相に比較して大とする従属相は、主体相からの背景上に黒色を帯びた多くは円形状或いは楕円状のコントラストとして観測される。この黒色コントラストは転位或いは積層欠陥に起因する半ば直線状の陰影とは明らかに起因を相違するものである。従つて、この黒色コントラストが発生している状況から従属相の分布状況や存在密度等の情報が獲得できる。相内のインジウム濃度はEPMA（電子線マイクロアナリシス）等の微小領域の組成分析機能を備えた一般的な分析用電子顕微鏡（分析電顕）などを利用すれば知ることができる。

【0015】上記の昇温速度は活性層内部に従属相への育成をもたらす「核」の様な発生を促すために決定されたものである。 $T^{\circ}\text{C}$ から $T'^{\circ}\text{C}$ への昇温速度が小であれば、活性層が $T^{\circ}\text{C}$ から $T'^{\circ}\text{C}$ の温度帯域に滞在する時間が冗長となる。活性層の一構成元素であり、やがては濃度の差こそあれ主体相や従属相に含有されることとなるインジウムは容易に熱拡散を起こす。従つて、活性層を成長温度（ $T^{\circ}\text{C}$ ）を越える温度に長時間に亘り放置すると、活性層内のインジウムには十分に周囲に拡散する機会が付与されることとなる。昇温時間の長時間化はインジウムの拡散距離の増大を招き、これに起因してインジウムが活性層内の特定の領域に捕獲される度合いが増加する。活性層内部の特定の領域とは転位等の結晶欠陥が存在する領域であり、また、被熱により歪が発生した領域など応力が集中して存在する領域が多い。特定の領域に偏在したインジウムは従属相の形成を促進する上記の「核」の発生に寄与する。即ち、活性層の $T^{\circ}\text{C}$ から $T'^{\circ}\text{C}$ への過度に緩慢な昇温は、活性層内部に於ける従属相の非一様な分布を誘発する。従属相の非一様な分布は、しいては発光素子にあつて素子間の発光強度の不均一性を招く。

【0016】 $T^{\circ}\text{C}$ から $T'^{\circ}\text{C}$ への昇温速度を必要以上に極端に大とすると活性層内での主体相と従属相の発生に

よる不均質化には効果があるが、反面、従属相が出現する領域が主体相の特定の領域に集中する事態を招きかねない。活性層の急激な加熱は活性層の内部に局部的に歪を発生させる。熱的に拡散し易いインジウムはこの様な歪が発生した領域に移動し蓄積される。これより、熱歪が掛かった特定の領域に於いてインジウムを含む従属相が高密度に発生する。即ち、組成的に不均質な層を形成することができるものの、活性層全体からみれば従属相の分布は一様ではなくなる。LEDにあって、発光強度の均一性は主体相内の従属相の存在密度の一様性に依存するものである。従って、従属相の存在密度の分布はしいては発光強度の分布を招き、一定の発光強度を保有する発光素子を安定的に得る際の支障となる。従属相の局所的な分布を誘発する不都合な歪を発生させる昇温速度は概ね、 $200^{\circ}\text{C}/\text{分}$ を越える速度である。

【0017】本発明の条件で活性層に加熱を施す温度  $T'$  に昇温した後は同温度に於いて規定の期間に亘り加熱する。上記の昇温条件下で主体相内に発生した従属相の大きさ（体積、表面積）の均一化を達成するために設けるものである。従属相の大きさは活性層から放射される光の波長の単一性を左右する。本発明では主体相中に散在する従属相の大きさの均一化を活性層の加熱処理をもって達成する。従属相の大きさに変化を来す温度は活性層の成長温度（ $T^{\circ}\text{C}$ ）を越える温度である。一方、 $1200^{\circ}\text{C}$ を越える温度での加熱処理は、活性層を構成するインジウムを含有するIII族窒化物半導体層の昇華が激しく起こるため、活性層そのものが損失する。従って、本発明ではインジウム含有III族窒化物半導体からなる活性層の加熱を $950^{\circ}\text{C}$ を越え $1200^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲にある温度で実施する。最適な加熱温度は活性層の成長方式、成長温度（ $T^{\circ}\text{C}$ ）、形成条件等に依存して上記の温度範囲内で微妙に異なるが一括して記号  $T'$  で表し、本発明ではこの温度  $T'$  に於ける加熱保持時間に明確な規定を加える。

【0018】上記した断面TEM法による観察では、加熱温度を高温とする程従属相の体積が増加する傾向が認められる。また、高温での加熱時間の延長により従属相の体積は増加する。主体相中にほぼ孤立して散在する従属相の体積が増加すれば、従属相をなす微結晶体の体積が増加すると結晶体相互の融着、融合の機会が増す。微結晶体が融合が顕著に進行すれば従属相が占有する体積は不必要に増加する。微結晶体（従属相）の体積の増大は禁止帯幅（バンドギャップ：band gap）の低下をもたらすのは、シリコン（Si）微結晶体の発光に関する最近の研究成果が教えるところである（B. Delle and E. F. Steigmeier, Phys. Rev., 47 (1993), 1397.）。青色帯或いは緑色帯などの短波長領域の発光を意図した窒化ガリウム・インジウム発光層を一例にすれば、主体相中の微結晶体（従属相）の相互の融合の結果による微結

晶体の体積は禁止帯幅の拡張による発光波長の不必要な長波長化をもたらし、所望する短波長の発光を得る際に支障となる。また、個々の微結晶体にあってもその体積の増加率は必ずしも一定ではない。加熱過程の期間が冗長となると体積増加率の相違に基づく微結晶体相互の体積の差異はより顕著に発現する。上記の如く（前記のPhys. Rev., 43 (1993) 参照）、微結晶体の体積（或いは表面積）は発光波長に影響を与える。即ち、発光層の加熱時間の過度の延長は微結晶体の体積の差異を顕著にし、発光波長の不画一化を誘発する不具合を招く。本発明では（1）加熱により活性層の損失を来たさず、発光強度の低下を帰結しない期間であること、

（2）相互融合による顕著な結晶体（従属相）の体積の増加に起因する発光波長の長波長側への移行を帰結しない期間であること、及び（3）結晶体（従属相）の体積に適度の増加をもたらす且つ体積の画一化に寄与する期間であることを根拠として温度  $T'$  に於ける活性層の加熱時間を60分以内に制限する。温度  $T'$  での加熱時間が60分を越えると活性層の熱的損壊、変性の度合いが顕著となり、発光強度に優れる活性層などを得るに不都合である。また、個々の結晶体（従属相）の体積増加率の相違による結晶体の体積の差異が大きくなり、発光スペクトルの半値幅が拡がるなど単色性（発光色の純度）に優れる発光をもたらす活性相を獲得するに支障を来す。温度  $T'$  での加熱期間が逆に極端に短いと、個々の結晶体（従属相）がほぼ一定の体積に成長するに充分な熱エネルギーが付与されない。この場合、結晶体（従属相）の体積は発光波長の長波長側へのシフトするまでには充分に肥大するに至らず、比較的小体積を維持して主体相内に散在する場合が多い。従って、所望の波長の発光をもたらすのに適する体積を保有する結晶体（従属相）を充分に均等に形成させる手段には至らない。断面TEM法を利用した観察結果を基に判断すれば、加熱温度  $T'$  に於ける最低の処理時間として概ね3分間が推奨される。例えば、加熱処理時間を比較的短時間である約4～5分間程度に設定しても、加熱処理温度を適宜調整すれば本発明に係わる不均質な結晶組織を有する活性層は充分に形成し得ることが断面TEM技法による活性層内部の結晶構造の観察結果から知れる。

【0019】活性層に加熱処理を施す一方式として、活性層を $950^{\circ}\text{C}$ を越え $1200^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲の或る一定の温度で一定期間内保持する方式がある。例えば、 $1100^{\circ}\text{C}$ の一定の温度で20分間に亘り活性層を加熱処理する方式がこれに該当する。他には、時間的に加熱温度を上記温度範囲内で変化させる加熱処理方式も許容される。即ち、上記の加熱処理を施すための温度範囲内であれば、加熱温度（ $T'$ ）を必ずしも一定に維持する必要はなく、 $T'$ を時間的に変化させる加熱処理方式も許容される。加熱温度を経時的に変化させる加熱処理方式にあっては、加熱温度（ $T'$ ）が $950^{\circ}\text{C} < T' \leq 1200^{\circ}\text{C}$

0℃の範囲内に滞留する時間をもって加熱時間とする。経時的に温度を変化させて活性層に加熱処理を施す一例には、850℃で成長させたIII族窒化物半導体活性層（ $T=850^{\circ}\text{C}$ ）について初期温度を1050℃として加熱処理を開始し、同温度より800℃に至る迄毎分10℃の割合で降温する活性層の加熱処理方法が挙げられる。また、本発明に規定される範囲内の温度 $T'$ ℃間での降温若しくは昇温速度は一律とする必要は何も無く、複数の降温或いは昇温速度をもって加熱処理する方式もある。

【0020】活性層に加熱処理を実施する時期は特定されない。活性層を形成した直後に、例えば活性層の成長に供した成長炉内で継続して加熱処理を実施できる。活性層を最表層とする積層構造体（活性層が表面に露出した構成の積層構造体）にあっては、積層構造体の形成を終了したる後一旦室温近傍の温度に迄冷却して成長系の外部へ取り出す。然る後、露呈している活性層の表面を二酸化珪素（ $\text{SiO}_2$ ）や炭化珪素（ $\text{SiN}$ ）等の保護膜で被膜し、再び積層構造体の温度を昇温させ、温度 $T'$ で加熱処理を施す措置も例示できる。更には、III族窒化物半導体活性層を成長に供した装置より取り出した後、活性層に加熱処理を施すための別の専用装置内で加熱処理を施しても本発明に係わる結晶組織を保有する活性層は形成できる。例えば、830℃（ $T=830^{\circ}\text{C}$ ）で成長させた窒化ガリウム・インジウム発光層を具備した積層構造体を形成した後冷却し、専用の加熱処理装置を利用して同積層構造体に950℃を越え1200℃以下の温度で加熱処理を施すのも本発明に係わる活性層の形成方法の一例である。

【0021】本発明が提示する活性層に対する加熱温度（ $T'$ ）の範囲は、活性層上にクラッド層等の機能層を重ねさせる際に利用される成長温度の範囲に合致する。発光素子用途のDH接合構造は、活性層とその層上の上部クラッド層としての窒化アルミニウム・ガリウム系混晶（ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ：0 $\leq x \leq 1$ ）を要素として構成される。この類の窒化アルミニウム・ガリウム系混晶の成長に極く一般的に利用される成長温度は、概ね約900℃を越え1200℃以下の範囲である。母体を構成する材料を窒化ガリウム・アルミニウム混晶とする限り、この窒化アルミニウム・ガリウム混晶について利用される成長温度の範囲には殆ど変化はない。この活性層上へ重層する上部クラッド層の成長温度と本発明の云う加熱温度との重複により、本発明の加熱処理を上部クラッド層の成長をもって代替することができる。例えば、温度1100℃で20分間に亘る窒化アルミニウム・ガリウム混晶からなる上部クラッド層の成長過程をもって、 $T'$ を1100℃とする20分間に亘る活性層の加熱処理の代用とすることが可能である。活性層上に堆積する次層の成長にあって、次層の成長温度は本発明の $T'$ に合致するものの、所望の層厚を得るために要する時間、

所謂成長時間が本発明の規定する加熱時間を越える場合、成長速度を大とすることをもって次層の成長時間を本発明の規定する加熱処理時間以内（60分間以内）とする。

【0022】加熱処理工程を終了した後の活性層は冷却する。この冷却過程は本発明の活性層の形成方法にあっては加熱処理を通して発達させた主体相内の従属相の分布状況を定着させるための工程である。また、従属相の略均等な分布を定着させるための急激な降温により生じた活性層或いは活性層を備えた積層構造体の変形を緩和するための工程でもある。従属相を形成するための

「核」を改めて発生させる、或いは結晶体等の形状を採る従属相の体積の増大、発達を改めて促すことを目的とした工程ではない。本発明では温度 $T'$ ℃で加熱処理した活性層を或る温度に2段階で冷却する。加熱温度 $T'$ ℃から活性層の最高の成長温度である950℃への降温過程を第1の冷却工程とする。950℃より活性層の最低の成長温度である650℃への降温過程を第2の冷却工程とする。本発明ではこれらの第1及び第2の冷却工程に於ける冷却速度の関係を規定することを特徴としており、第1の冷却工程での毎分の冷却速度 $v$ （℃/分）と第2の冷却工程での毎分の冷却速度 $w$ （℃/分）との関係を $v > w$ とする。

【0023】第1の冷却過程は加熱工程で主体相の内部にほぼ均等に発生させた従属相の均等な分布を定着させるために設ける工程である。この冷却工程に於いては緩慢な速度の冷却は、従属相の主体相内部での移動或いは場合に依っては主体相からの逸脱を誘引し、従属相の略均等な分布を崩壊させる。従って、第1の冷却工程に於ける冷却速度 $v$ （℃/分）は強制風冷等の手段を利用して、自然放冷による降温速度よりも遥かに早い速度に設定する。自然放冷の速度は加熱処理を施した装置の放冷環境や装置を構成する部品の熱容量等に依存して相違するものである。断面TEM技法による観察結果を基に具体的に冷却速度を判断すれば、結晶欠陥等への従属相の凝縮、蓄積等に依る顕著な偏在を抑制できるのは約20℃/分を越える冷却速度の場合である。例えば、本発明の云う加熱温度（ $T'$ ℃）の範囲にあって特に、頻繁に利用する約1000℃～約1150℃で本発明に係わる加熱処理を実施した後、950℃へ降温する際の冷却速度（ $v$ ）は望ましくは20℃/分以上に設定する。また、好ましくは $v$ を30℃/分以上とする。950℃を越える高温領域での活性層の冗長な滞在は従属相の再分布を助長するのみである。局所的な領域への極端な偏在を防ぐにはこの温度帯域を通過するに要する時間即ち、冷却速度の調節が最も効果がある。例えば、1100℃で本発明に係わる加熱処理を終了した後、950℃に毎分5℃の緩慢な速度で30分間で降温すると従属相の転位等の結晶欠陥が密集している領域への移動を誘発する。



【0024】第1の冷却工程に引き続く第2の冷却工程では、第1の冷却工程での比較的、急激な冷却で活性層内部に新たに付与された熱歪に起因する機械的な変形を焼鈍により回復させることを主たる目的として設ける工程である。従って、この冷却工程では、第1の冷却工程に於ける冷却速度 $v$ より小さい冷却速度 $w$ を採用する。第1の冷却工程に於ける冷却速度 $v$ を $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上に規定していることから $w$ は毎分 $20^{\circ}\text{C}$ を越えない緩い冷却速度とする。第2の冷却工程では、第1の冷却工程とは逆に冷却速度を小さくする程、変形を回復するための焼鈍の効果は上げられる。第2の冷却工程に於いて冷却速度を小とすることは $950^{\circ}\text{C}$ から $650^{\circ}\text{C}$ に到達させる期間の遅延に帰結する。換言すれば、処理時間の延長をもって焼鈍の効果をもより発揮させるものである。このため、第2の冷却工程では処理時間を延長してより焼鈍の効果を得るために $950^{\circ}\text{C}$ から $650^{\circ}\text{C}$ の範囲の或る一定の温度で保持する処理手法も許容される。図3に活性層の冷却過程に於ける経時的な変化例を提示する。同図では活性層の加熱処理を終了した時点を便宜上、時間にして零(0)としてある。冷却工程に於ける温度の変化の例を図3に温度プロファイル(イ)～(ホ)で示す。

(イ) 活性層の加熱処理を $1080^{\circ}\text{C}$  ( $T' = 1080^{\circ}\text{C}$ ) で30分間行った後、 $1070^{\circ}\text{C}$ より $950^{\circ}\text{C}$ へ毎分 $30^{\circ}\text{C}$ の速度で冷却する第1の冷却工程と、継続して $950^{\circ}\text{C}$ から $650^{\circ}\text{C}$ へ毎分 $10^{\circ}\text{C}$ の割合で冷却する第2の冷却工程とを採用した温度変化を示すプロファイル。

(ロ)  $850^{\circ}\text{C}$  ( $T = 850^{\circ}\text{C}$ ) で成長させた窒化ガリウム・インジウム活性層上に、 $1150^{\circ}\text{C}$  ( $T' = 1150^{\circ}\text{C}$ ) で窒化アルミニウム・ガリウム混晶からなる上部クラッド層及び $1050^{\circ}\text{C}$  ( $T' = 1050^{\circ}\text{C}$ ) で窒化ガリウムからなるコンタクト層を堆積した後、 $1050^{\circ}\text{C}$ から $950^{\circ}\text{C}$ に毎分 $40^{\circ}\text{C}$ の速度で2.5分間で降温する第1の冷却工程と、引き続き $950^{\circ}\text{C}$ から $800^{\circ}\text{C}$ に $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で降温させた後、一旦、 $800^{\circ}\text{C}$ に15分間に亘り保持して更に、 $800^{\circ}\text{C}$ より $650^{\circ}\text{C}$ に $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で降温する第2の冷却工程とを採用した温度変化を示すプロファイル。

(ハ)  $800^{\circ}\text{C}$ で成長させた活性層 ( $T = 800^{\circ}\text{C}$ ) 上への $1020^{\circ}\text{C}$ での上部クラッド層並びにコンタクト層を合計35分間に亘り堆積させる操作をもって本発明の加熱処理をなした後 ( $T' = 1020^{\circ}\text{C}$ )、 $1020^{\circ}\text{C}$ から $950^{\circ}\text{C}$ に $70^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で1分間で降温する第1の冷却工程と、 $950^{\circ}\text{C}$ から活性層の成長温度とした $800^{\circ}\text{C}$ に毎分 $5^{\circ}\text{C}$ の速度で降温する過程と $800^{\circ}\text{C}$ から $650^{\circ}\text{C}$ に毎分 $10^{\circ}\text{C}$ の速度で降温する過程とからなる第2の冷却過程を実行する際の温度変化を示すプロファイル。

(ニ)  $900^{\circ}\text{C}$ で窒化アルミニウム・ガリウム・インジ

ウム結晶 ( $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N} : x+y+z=1, 0 < x, y, z < 1$ ) からなる活性層を形成し (即ち、 $T = 900^{\circ}\text{C}$ )、同活性層上に $1080^{\circ}\text{C}$ で20分間に亘り窒化アルミニウム・ガリウム混晶 ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N} : 0 < x < 1$ ) からなる上部クラッド層を成長させることをもって本発明の加熱処理を代用した後 (即ち、 $T' = 1080^{\circ}\text{C}$ )、成長装置内の雰囲気ガスを十分に切り換えるために5分間同成長温度 ( $= T'$ ) に保持した後、同一の成長装置内で $950^{\circ}\text{C}$ へ $40^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度での降温して第1の冷却工程を終え、継続して $950^{\circ}\text{C}$ から $800^{\circ}\text{C}$ に $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で、更に $800^{\circ}\text{C}$ から $650^{\circ}\text{C}$ に $15^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で冷却する2段階の冷却で第2の冷却工程を経た温度プロファイル。

上記の(二)の温度の経時的变化の例に記載した様に、本発明の加熱処理を代用する成長操作が終了した後、続けて同温度に保持する操作が必要とされる場合であっても、成長操作及び成長操作に付随する操作を完了させるために活性層を温度 $T'$ に滞在させる期間は、合計して本発明に規定する通り60分間以内に留める。

【0025】活性層の内部結晶組織に変化を与えるためには、本発明に掲げる全工程を通過させる必要がある。即ち、(1) 温度 $T^{\circ}\text{C}$  ( $650 < T \leq 950$ ) で成長した活性層を加熱処理温度 $T'^{\circ}\text{C}$  ( $950 < T' \leq 1200$ ) へ昇温する工程、(2) 温度 $T'^{\circ}\text{C}$ での加熱処理工程、及び(3) 加熱処理終了後の第1及び第2の工程からなる冷却工程の3工程を本発明の規定する条件下で実施することをもって、始めて本発明に記載する効果を奏すものである。何れかの工程の削除は本発明の効果を発揮するに至らない。あくまでも上記の全3工程の組み合わせにより本発明の効果は達成されるものである。冷却工程は加熱工程に付随する工程であって両工程は間断を入れず連続して実施する必要がある。昇温工程と、加熱及び冷却工程とは分断して実施しても差し支えない。例えば、室温近傍の温度迄一旦、冷却した温度 $T^{\circ}\text{C}$ で成長した活性層を対象として、加熱及び冷却工程を施す工程流通方法も許容される。一旦、冷却する際の冷却速度には特に規定はない。本発明の冷却工程で採用する冷却速度としても勿論構わない。活性層の内部結晶組織の変化はあくまでも昇温或いは加熱工程によって誘引されるものであって、本発明の加熱処理を施工していない活性層にあっては、 $T^{\circ}\text{C}$ より例えば室温への冷却速度を如何に選択しようとも、活性層の結晶組織を変化させるに充分に足る影響を及ぼさないからである。

【0026】本発明は $650^{\circ}\text{C}$ 未満の低い温度領域に於ける降温速度には、特に限定を加えない。 $650^{\circ}\text{C}$ 未満の温度から室温近傍の温度へは自然に放熱 (自然冷却) させたり、強制的に冷却する (強制冷却) 措置により冷却しても本発明の目的に合致した結晶組織を保有する活性層を得るに何等の支障はない。また、 $650^{\circ}\text{C}$ 未満の温度領域の或る温度で必要ならば、その温度で一定時間

保持しても差し支えはない。650℃未満の低温の領域では、活性層の内部結晶組織に変化を及ぼすのに十分な熱エネルギーが供与できないからである。

【0027】III族窒化物半導体からなる活性層は抵抗加熱、高周波誘導加熱或いは赤外線ランプ加熱等のジュール(Joule)熱、電磁波或いは赤外線放射を利用した手法で加熱できる。活性層或いは活性層を備えた積層構造体についての熱処理に於いて所望の速度をもって熱処理温度を降温或いは昇温させるには、高周波コイル、抵抗加熱線や赤外線ランプ等の加熱媒体に供給する電力を経時的に変化させることによって達成される。一例として挙げれば、被加熱体の测温信号をPID方式等の温度制御方式を採用した温度調節器に随時入力し、同調節器からの制御信号をもって加熱媒体への電力供給量を調整すれば自動的に且つ経時的に所望の温度変化量で被加熱体の温度に変化が与えられる。

【0028】本発明の各処理工程は水素(H<sub>2</sub>)やアルゴン(Ar)等の不活性ガス雰囲気内で実施できる。処理工程の雰囲気を創出するに利用できる不活性ガスとしては窒素(N<sub>2</sub>)や、ヘリウム(He)等の周期律表第VIII族に属する単原子分子気体が挙げられる。不活性ガスを主体として構成されている雰囲気は、高温に於いて窒化物化合物半導体の昇華を促進する作用が少なく、不都合な腐食等を起こさないために窒化物半導体層の表面状態の保持にも効果がある。不活性ガスを主体として含む雰囲気とは、例えばアルゴンのみ或いはアルゴンと窒素、アルゴンとヘリウム等の混合気体からなるものであって、一不活性ガス種を容積比率にして概ね50%を越えて含む雰囲気である。本発明に係わる処理では従来のp形のIII族窒化物半導体層を得るための熱処理に要求される雰囲気構成とは明らかに異なり(特許第2540791号明細書参照)、アンモニア(NH<sub>3</sub>)等の窒素原子(N)と水素原子(H)との結合を含む分子を雰囲気構成ガスに存在させることも許容される。アンモニア等の窒素原子を含有する分子の存在は、本発明の活性層に対する熱処理を施す際にIII族窒化物半導体層からの窒素原子の逸脱による表面状態の劣化を抑制するに効果が認められるからである。気流中での或る圧力下での加熱処理に拘らず、減圧下並びに真空中での加熱処理手段も本発明の活性層を形成する方法に利用できる。例えば、分子線エピタキシャル法(MBE)で形成した活性層或いはそれを含むIII族窒化物半導体層からなる積層構造体を真空状態にあるMBE装置内で窒素原子を含有してなる分子のビーム(beam)を照射しながら活性層に加熱処理を施す方法も一法である。

【0029】活性層内部のインジウム組成に関する不均一性の程度はX線散乱角度の分布幅からも定量的に判断することができる。結晶層からの回折X線の微小角散乱角度は市販の高性能のX線回折装置により精密に測定できる。図4は本発明の加熱処理を施したn形の窒化ガリ

ウム(GaN)層上の窒化ガリウム・インジウム活性層についてのX線回折角度と結晶格子面の間隔の相関を示す一例である。図4の縦軸はX線回折角度の偏差を、横軸は結晶格子の面間隔の偏差を各々示している。X線回折角度の分布幅は配向性(orientation)の画一性の度合い、即ち、配向の乱雑性(モザイク(mosaic)度とも称されている。)の大小を表している。結晶格子の面間隔の分布からは窒化ガリウム・インジウム結晶にあっては、従属相のインジウム組成比の差異の不均一性を定量することができる。この様な評価手法は本発明の加熱処理の効果を定量的に判断する上で有効であり、また、本発明が及ぼす作用の安定性を確認し管理するに一つの便法となる。

【0030】透過電子顕微鏡を利用して撮像した断面TEM像からも観察される如く、本発明の加熱処理により形成される従属相が採る主たる形状は島状或いは略球状である。本発明の加熱処理条件下で形成される従属相(微結晶体)の大きさは横幅或いは直径にして大凡、25nm(ナノメートル)以下である。微結晶体が極端に大となると光の放出効率の大小以前に短波長の発光を得るのは困難となる。本発明の加熱処理に依れば青色帯或いは緑色帯の短波長の発光を確実に帰結する従属相(結晶体)を得ることができる。従属相(結晶体)から放射される短波長光の波長は従属相のインジウム濃度に関係して変化する。インジウム濃度の相違は結晶の格子定数、即ち格子面の間隔に反映されるため、従属相のインジウム濃度は上記のX線精密回折測定法などから知れる。本発明の加熱処理条件は赤色帯域等の長波長可視領域の発光を帰結するものではなく、従属相のインジウム濃度に依って波長を約420~450nmとする青色帯域或いは波長を約480~約500nmとする青緑色若しくは波長を約510~530nmとする緑色帯域の短波長の可視発光を与えるものである。この様な短波長の可視発光を与えるのは従属相たる微結晶体の大きさが大凡、15nm以下である。この程度の大きさの微結晶体であれば、微結晶体の量子ドット(dot)的な作用に依る発光も期待される。

【0031】横幅或いは直径に代表される微結晶体の大きさは、活性層の加熱処理条件の微調整により制御できる。加熱処理の温度T'(℃)を許容された範囲内で高温とする程、微結晶体の大きさは一般に大となる傾向がある。加熱処理温度及び期間の範囲内で加熱温度を経時的に変化させる際には、加熱時間に対する温度変化量が緩慢である程、横幅或いは直径を大とする微結晶体が得られる傾向が一般にはある。また、昇温或いは冷却工程に於いて緩やかに昇温或いは降温を施す程、微結晶体の大きさの分布幅は縮小する傾向がある。次の加熱処理を施した一積層構造体を例にして活性層内の微結晶体の分布例を述べる。積層構造体は830℃(T=830℃)でインジウム組成比を約0.06(約6%)とする層厚

約60nmの窒化ガリウム・インジウム活性(発光)層( $\text{Ga}_{0.94}\text{In}_{0.06}\text{N}$ )を成長させた後、1100℃( $T' = 1100^\circ\text{C}$ )に約25℃/分の速度をもって昇温し層厚を約120nmとする窒化アルミニウム・ガリウム混晶( $\text{Al}_{0.10}\text{Ga}_{0.90}\text{N}$ )及び層厚が約100nmのp型の窒化ガリウムを合計にして30分間で順次、重層する成長操作をもって加熱処理をなした後、950℃に毎分30℃の割合で、950℃から750℃に10℃/分で20分間で、750℃から650℃に15℃の割合で冷却処理を施したものである。その後はこの昇温、加熱及び冷却各工程を施したMOCVD成長用反応炉の外部から冷風を強制的に送気して室温(約24℃)迄、約40分間を消費して冷却した。断面TEM法での観察に依れば、この加熱処理によって発生する略球状の微結晶体の直径はほぼ、約3nmから約12nmの範囲に分布しており、平均の直径は約8nmであった。

【0032】上記の加熱処理を施した積層構造体を用いて作製したLEDからは、実際に波長を約420~440nmとする青(紫)色発光が発せられる。しかも、このような微結晶体を含む結晶組織的に不均一な構造の発光層からの放出される光の強度を、従来のほぼ均一な組成とほぼ均一な結晶組織の層状発光層のそれに比すれば、格段に優れるものとなる。例えば、亜鉛(Zn)等のアクセプター性不純物と珪素(Si)等のドナー不純物とを共にドーピングしてなる従来の窒化ガリウム・インジウム発光層(特開平6-260680号公報参照)を備えたLEDから放射されるフォトルミネッセンス(PL)発光スペクトルを図5に例示する。図5には、本発明に係わる発光層を備えたLEDの青色帯域の発光スペクトルを併せて提示する。双方共に窒化ガリウム・インジウム発光層の層厚は約50nmである。本発明に係わる発光層からは従来に比して約10倍以上の発光強度が得られている。しかも、本発明に係わる発光層からの光放射は応答性に優れ、パルス(plus)的にヘリウム(He)-カドミウム(Cd)レーザー光を入射した際の発光強度の減衰の速度は極めて早い。このような物理物性的な特性は、低次元的な(low-dimensional)キャリア(carrier)の振る舞いによるものとするのが一般的な見解である。本発明により形成される発光層が示す発光特性は、主体層(相)に内包される微結晶体(従属相)の量子ドットの作用によるものと考慮される。

【0033】

【作用】冷却速度を制御することによって主体相内に従属相を形成し、もってIII-V族窒化物半導体活性層の結晶組織或いは組成等の不均一化を促進させる。

【0034】

【実施例】

(実施例1) III-V族窒化物化合物半導体層から構成される積層構造体を常圧方式のMOCVD装置を利用し

て形成する例をもって本発明を説明する。本実施例では830℃で成長させたIII族窒化物半導体結晶層からなる発光層を備えた積層構造体の形成を通じて活性層についての加熱処理を採り挙げる。

【0035】図7に本実施例に記す積層構造体の形成並びに加熱処理に利用した常圧MOCVD装置の構成の概略を示す。このMOCVD装置を利用して以下の手順により積層構造体を構成する各積層体構成層を成長すると共に発光層を対象とした加熱処理を実施した。まず、基板(101)として面方位を(0001)とする直径2インチのサファイア( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )を反応炉(118)内の支持台(119)上に水平に載置した。基板(101)の厚みは約100 $\mu\text{m}$ 弱である。反応炉(118)内を開閉バルブ(120)を介し、真空ポンプ(121)により真空に排気した。約 $10^{-3}$ トール(Torr)の真空度に到達して約10分間経過した後、ガス導入孔(122)より約3リットル/分の流量のアルゴンガスを反応炉(118)内に流通させ、炉内の圧力をほぼ大気圧(760Torr)に復帰させた。

【0036】暫時、反応炉(118)内を精製された高純度のアルゴンガスで掃気した後、アルゴンガスの反応炉(118)への供給を停止した。代替に露点を約マイナス90℃とする精製水素ガスの反応炉(118)内への供給を開始した。水素ガスの流量は約5リットル/分とした。然る後、反応炉(118)の外周に設けた高周波加熱コイル(123)に高周波電源(124)より電流を投入した。これにより、基板(101)の温度を室温より1050℃に上昇させた。基板(101)の温度は支持台(119)の内部に挿入された白金-白金・ロジウム合金からなる熱電対(125)により測温した。基板(101)の温度が1050℃に到達してから約20分経過して、窒素源としてアンモニアガスを毎分6リットルの割合で反応炉(118)に供給し始めた後、基板(101)上に積層構造体(126)を構成する次の各III族窒化物半導体層を順次堆積した。

【0037】トリメチルガリウム( $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ )をガリウム(Ga)源として、基板(101)上に先ず430℃に於いてアンドープの窒化ガリウム( $\text{GaN}$ )からなる低温緩衝層(102)を成長した。低温緩衝層(102)の層厚は約7nmとした。低温緩衝層(102)の成長時には、アンモニアの流量を毎分1リットルに設定した。低温緩衝層(102)の成長を終了した後、水素ガスの反応炉(118)への供給を停止すると逆は、5リットル/分のアルゴンガスの反応炉(118)への供給を開始した。アンモニアガスの反応炉(118)への供給量は不変とし、1リットル/分に保持したままで、高周波コイル(123)に印加する電力量を増し、基板(101)の温度を430℃から1100℃に昇温した。熱電対(125)で測温される温度が1100℃となった時点で直ちにアンモニアの反応炉(11

8)への供給量を毎分1リットルから3リットルへと増加させた。同時にアルゴンガスの供給量を5リットル/分より3リットル/分に減じると共に、水素ガスの反応炉(118)への供給を毎分3リットルの流量をもって再開した。これにより、上部が内径を約80mmとする高純度石英管から構成される反応炉(118)へは、合計して9リットル/分の水素、アルゴン及びアンモニアが流通する状況とした。基板(101)の温度が1100℃に到達して5分間待機した後、低温緩衝層(102)上に珪素(Si)をドーピングしたn型の窒化ガリウムからなる下部クラッド層(103)を成長させた。珪素は、高純度水素で体積濃度にして約1ppmに希釈されたジシラン( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )をドーピングガスとして利用して成長させた。一般的な電解C-V法により測定された窒化ガリウムからなる下部クラッド層(103)のキャリア濃度は、約 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。層厚は約4 $\mu\text{m}$ であった。珪素ドーピングn型窒化ガリウム下部クラッド層(103)の成長が終了した後は、基板(101)の温度を1100℃から約10分間で830℃に低下させた。基板温度が発光層の形成温度(本文中のT℃に相当する)である830℃に安定する迄暫時待機した後、珪素ドーピングn型窒化ガリウム下部クラッド層(103)上への珪素ドーピング窒化ガリウム・インジウム発光層(104)の成長を開始した。インジウムの供給源には、結合価を1価とするシクロペンタジエニルインジウム(cyclopentadienyliindium:  $\text{C}_5\text{H}_5\text{In(I)}$ )を使用した。窒化ガリウム・インジウム発光層(104)のインジウム組成比は約6%(0.06)とし、その層厚は約100nmとした。珪素はn型窒化ガリウム下部クラッド層(103)の成長時に使用したのと同様のジシランガスをドーピングガスとして利用して発光層となす窒化ガリウム・インジウム層( $\text{Ga}_{0.94}\text{In}_{0.06}\text{N}$ )(104)に添加した。上記ジシランガスの反応炉(118)への供給量は、原子濃度が約 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となるように設定した。

【0038】珪素ドーピングn型窒化ガリウム・インジウム発光層( $\text{Ga}_{0.94}\text{In}_{0.06}\text{N}$ )(104)の成長が終了した後は、熱電対(125)からの熱起電力信号を基に高周波コイル(123)に印加する電力量を高周波電源(124)設備で調節しながら、基板(101)の温度を再び1100℃に昇温した。この昇温工程に於ける昇温速度は90℃/分に設定し、830℃(=T℃)から1100℃へ3分間で到達させた。

【0039】昇温した直後に於ける基板温度の変動が解消され、1100℃に安定する迄2分間待機した後、マグネシウム(Mg)をドーピングした窒化ガリウム上部クラッド層(105)を重ねさせた。本実施例ではこの1100℃に於ける窒化ガリウム上部クラッド層(105)の成長をもって、上記の発光層(104)についての加熱処理工程を代用させた。マグネシウムのドーピン

グ源には、ビス-メチルシクロペンタジエニル(bis-( $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ ))<sub>2</sub>Mg)を使用した。マグネシウムドーピング源の反応炉(118)への供給量は、上部クラッド層(105)内のマグネシウム原子の濃度が約 $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ に到達する様に調整した。層厚を約200nmとする上部クラッド層(105)の成長には20分間を要した。従って、1100℃に於ける加熱工程に費やした期間は、成長時間(20分)と上部クラッド層(105)の成長を開始する以前に安定を期すために待機した時間(5分)とを合計して25分に止めた。即ち、本実施例の発光層(104)についての加熱処理工程は25分間とした。

【0040】積層構造体(126)を構成する上記の各III族窒化物半導体層((102)~(105))の成長を終了した後、水素、アルゴン及びアンモニア各ガスの流量を毎分3リットルに維持したままで、反応炉(118)内に滞めた積層構造体(121)の温度を1100℃から950℃迄、正確に5分間を掛けて降温した。即ち、毎分30℃の速度をもって積層構造体(126)の温度を降下させ、窒化ガリウム・インジウム発光層(104)を対象とした第1の冷却工程を施した。加熱処理温度1100℃(=T'℃)から950℃への第1の冷却工程を終了した後は、引き続き950℃から650℃へ毎分10℃の割合で降温させる第2の冷却工程を実施した。第2の冷却工程に於ける反応炉(118)内の雰囲気構成ガスは、第1の冷却工程を同じく各々、毎分3リットルの水素、アルゴン及びアンモニアとした。積層構造体(126)の温度を650℃に降下させて第2の冷却工程を終了させた後は、直ちに高周波電源(124)からコイル(123)への高周波電源の供給を停止して室温迄自然冷却した。自然放冷による室温への降温の途中、積層構造体(126)の温度が450℃となった時点で、反応炉(118)へのアンモニア及び水素ガスの供給を停止した。その後はアルゴンのみを反応炉(118)に供給した状態で冷却した。図6に加熱処理開始直後からの処理時間に対する温度変化を示す。図中の数字は降温する際の分単位の温度変化量を表しており、負符号(-)は降温、冷却時の速度を意味している。

【0041】上記の加熱処理を施した積層構造体(126)の一部を短冊状に切削し、更にアルゴンイオン( $\text{Ar}^+$ )を用いたスパッタリング法で薄層化して、断面TEM観察用の試料を作製した。一般的な透過型電子顕微鏡(TEM)を利用して同試料の断面TEM像を加速電圧200キロボルト(KV)で撮像した。上記の窒化ガリウム・インジウム( $\text{Ga}_{0.94}\text{In}_{0.06}\text{N}$ )発光層(104)の内部には略球状の微結晶体が撮像された。断面TEM像の撮像範囲内に於いて観察される微結晶体にあって最小の直径は約4nmであり、最大の直径は約13nmであった。微結晶体の直径は約7~8nmの範囲に

最も高い頻度で分布していた。図8に微結晶体の直径の分布を掲げる。平均の直径は約10nmであった。また、微結晶体は発光層の内部の特定領域に偏析する傾向は殆ど認められず、ほぼ均等に分布して存在していた。図9に撮像された従属相である略球状の微結晶体(127)の一例を示す。断面TEM像には微結晶体(127)が整列した結晶格子像(128)の中に埋没している様に撮像されている。また、従属相である微結晶体(127)とその周囲の主体相(129)との境界には歪等によると思われる結晶格子の配列が乱れた領域(130)が存在した。

【0042】比較のため本発明の昇温、加熱及び冷却の各工程を施していないas-grown状態の窒化ガリウム・インジウム発光層の断面を同様のTEM技法により観察した。その結果、従属相である微結晶体の発生は明瞭には認められ難く、単一的な結晶組織が維持されていると認められた。即ち、窒化ガリウム・インジウム発光層の内部が、主体相と従属相とに分離するような結晶組織の不均一化は達成されていない。これより、窒化ガリウム・インジウム発光層の結晶組織の不均一化には、発光層を加熱処理する手段が必須であると判断された。

【0043】(実施例2)本実施例では、850℃(T=850℃)で成長した窒化ガリウム・インジウム(GaN)発光層を備えた積層構造体をMOCVD成長炉内で形成した後、実施例1とは異なる冷却工程を有する加熱処理を施して微結晶体を内包する発光層を得る例を記す。

【0044】積層構造体は図7に掲示した常圧(大気圧)の有機金属熱分解気相成長(MOCVD)装置で成長したIII族窒化物化合物半導体層を積層させて形成した。面方位を(0001)とするc面サファイア基板(101)上には層厚を約17nmとする窒化アルミニウム(AlN)からなる緩衝層(102)を堆積した。窒化アルミニウム・ガリウム緩衝層(102)は純度を5N(99.999%)以上とする半導体工業用途トリメチルアルミニウム( $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ )をアルミニウム(Al)源とし、気化させたアンモニア( $\text{NH}_3$ )ガスを窒素(N)源として成長させたものである。緩衝層(102)は、基板(101)の温度を520℃として成長させた。緩衝層(102)上には、層厚を約5 $\mu\text{m}$ とするインジウム(In)と珪素(Si)をドーピングしたn型窒化ガリウム(GaN)層(103)を形成した。インジウムの供給源にはインジウムの結合価を一価とするシクロペンタジエニルインジウム( $\text{C}_5\text{H}_5\text{In}$ )を用いた。珪素の供給源には高純度水素により体積比率にして約1ppmに希釈されたジシラン( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )を用いた。n型窒化ガリウム層(103)内のインジウムの原子濃度は約 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ であり、珪素の濃度は約 $7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ であった。n型窒化ガリウム層(103)のキャリア濃度は約 $2 \sim 3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$

であった。n型窒化ガリウム層(103)上には、層厚は約60nmとするインジウムとゲルマニウム(Ge)と亜鉛(Zn)との3元素をドーピングした窒化ガリウム・インジウム発光層(104)を850℃で形成した。即ち、本文中のTは850℃である。インジウムは上記のシクロペンタジエニルインジウムを供給源として約 $8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ の濃度となる様にドーピングした。ゲルマニウムは、高純度水素ガスにより体積比率にして約10ppmに希釈されたゲルマン( $\text{GeH}_4$ )ガスを供給源として約 $7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の原子濃度となる様にドーピングした。亜鉛のドーピング濃度は約 $9 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ とした。この比較的低濃度のドーピングを施すため、高純度水素により体積比率にして約100ppmに希釈されたジエチル亜鉛( $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ )を供給源としてドーピングした。

【0045】850℃で発光層(104)の成長を終了した後は、反応炉(118)内へのアルゴンとアンモニアの流通を継続したままで、直ちに基板(101)の温度を850℃から1050℃に4分間で昇温した。即ち、昇温工程に於ける昇温速度は50℃/分に設定した。

【0046】昇温工程に引き続き1050℃(=T'℃)を加熱工程に供した。発光層(104)の加熱処理は発光層(104)上への次層の成長操作をもって代用した。発光層(104)上にはマグネシウム(Mg)をドーピングした窒化アルミニウム・ガリウム( $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ )混晶層からなる上部クラッド層(105)を成長させた。p型不純物としてのマグネシウムはビスメチルシクロペンタジエニルマグネシウム( $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mg}$ )の高純度水素ガスによるパブリック操作を介して成長系に添加した。マグネシウムは原子濃度が $10^{19} \text{cm}^{-3}$ を越える程度にドーピングを施した。 $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 混晶層からなる上部クラッド層(105)の層厚は約50nmとした。 $\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 混晶層からなる上部クラッド層(105)には、1050℃に於いてマグネシウムとインジウムを共にドーピングした窒化ガリウムからなるコンタクト層(106)を堆積した。マグネシウム及びインジウムのドーピングには上記の供給源を各々使用した。マグネシウム及びインジウムのドーピング濃度は各々 $4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 及び $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ とした。コンタクト層(106)の膜厚は約100nmとした。以上、上部クラッド層(105)とコンタクト層(106)の成長に要した時間は合計して30分間であった。即ち、本実施例に於ける加熱処理工程の条件は1050℃で30分間となった。

【0047】上記の積層構造体(126)を構成する最表層の窒化ガリウムからなるコンタクト層(106)の成長を終了した直後に、同積層構造体(126)を形成したと同一の反応炉(118)内に於いて積層構造体

(126)の温度を降温させる冷却工程に付した。先ず、III族元素原料の成長炉(118)への供給を停止し、流通するガスをアンモニアとアルゴンとして炉(118)内をアンモニア・アルゴン混合気体で充満させた。この混合気体雰囲気内で基板(101)の温度で代表させた積層構造体(126)の温度を1050℃(=T'℃)から毎分20℃の降温速度をもって5分間で950℃に降温して第1の冷却工程を終了した。然る後、発光層(104)の成長温度(T℃)とした850℃に毎分10℃の割合で降温し、第2の冷却工程の第1段を終了した。積層構造体(126)の温度が850℃に到達した直後に、反応炉(118)内へのアンモニアガスの流通を停止してアルゴンのみとした。アルゴン単体で構成した雰囲気内で引き続き、積層構造体(126)の温度を850℃から800℃に2℃/分の一定の変化量をもって経時的に温度を変化させ25分間を費やして降温して第2の冷却工程の第2段を実施した。更に、引き続いてアルゴン雰囲気下に於いて積層構造体(126)の温度を800℃から650℃へ5℃/分の降温速度で低下させ、第2の冷却工程の第3段を終了させた。650℃に降温した以降は自然放冷に任せて室温に冷却した。この自然冷却では6750℃から約500℃に約25~30℃/分の割合で温度が降下するのが認められ、約60分後に室温に至った。図11に本実施例の降温時に於ける温度プロファイル(温度の時間変化)を示す。同図に於いては降温を開始した時間を零(0)としてある。

【0048】上記の積層構造体(126)の一部を短冊状に切削し、それをアルゴン(Ar)ビームを利用するイオンスパッタリング法で薄層となし、断面TEM観察用の試料を作製した。一般的な透過型電子顕微鏡(TEM)を利用して同試料の断面TEM像を加速電圧200キロボルト(KV)で撮像した。上記の窒化ガリウム・インジウム発光層(104)の内部には平均直径を約8nmとする略球状の微結晶体が撮像された。図12に微結晶体の直径の分布を掲げる。断面TEM像の撮像範囲内に於いて観察される微結晶体にあってそれらの直径は約7~8nmの範囲に集中していた。この結果は本発明の発光層を対象とする加熱手段は直径が均一化された微結晶体を得るに有効であると判断された。また、微結晶体の発光層(104)内部の特定の一部の領域への偏析は明瞭に認められなかった。しいて記述すれば、発光層(104)の両側に存在する接合界面よりも、むしろこれらの接合界面間の距離のほぼ中央近傍の領域、即ち、発光層(104)の厚さ方向のほぼ中央の領域に分布する傾向が見受けられた。

【0049】上記の加熱処理した積層構造体(126)の最表層であるコンタクト層(106)の表面状態から評価するに、窒化ガリウムコンタクト層(106)は十分に平滑で且つ平坦な表面を保持していた。このため、

電極コンタクト層(106)を兼ねる窒化ガリウム層(106)上に金・亜鉛(Au・Zn)合金/ニッケル(Ni)を重ねさせた薄膜電極(131-1)と金・亜鉛/金(Au)の重層パッド電極(131-2)からなるp型電極(131)を形成した。コンタクト層(106)に接触させるのは金・亜鉛薄膜とした。n型電極(132)はアルミニウム(Al)より構成した。n型電極(132)は、形成予定領域に在るn型窒化ガリウム層(103)の上部に積層された各層((104)~(106))を、アルゴン/メタン(CH<sub>4</sub>)/水素(H<sub>2</sub>)混合ガスを使用するプラズマエッチング法により除去した後に形成した。図10に作製したLEDの断面構造を模式的に示す。

【0050】p, n両電極((131)及び(132))間に順方向に20mAの電流の通電により、中心波長を約434nmとする青色の発光を確認した。サファイア基板(101)の裏面を粒径を約3μmとするダイヤモンド砥粒により約80μm程度にラッピング後、スクライプ法により各チップに裁断した。このスクライピングでは、基板(101)の表側或いは裏側若しくはその双方にスクライプ用途の溝を全く設けず直接、表面にスクライプ用ダイヤモンド針を走行させて裁断した。本発明に係わる冷却過程を備えた処理方法によって冷却された積層構造体(126)は機械的変形の度合いが「反り」にして10μm未満と小さく裁断に不都合はなかった。裁断したLEDチップを一般的な半導体封止用エポキシ樹脂で封止して、集光レンズを付帯したモールド(mold)品とした。その後、積分球を利用した一般的な手法により発光強度を測定した。発光強度は1.0から1.2ミリワット(mW)であり、高い発光強度の青色LEDがもたらされることが確認された。特に、主発光スペクトルの半値幅は従来品(市販品)の約50~70nmに対して約15nm前後と発光色の単色化により優位となる結果となった。スペクトル半値幅の縮小には微結晶体の直径(粒径)が本発明に係わる加熱処理によって均一化が果たされていることも一因であると考慮された。

【0051】(実施例3)常圧MOCVD法により厚さを100μm弱とする(0001)(c面)サファイア基板の表面上に実施例2に記載の成長条件及び昇温並びに加熱条件により低温緩衝層、n型層、発光層、クラッド層及びコンタクト層からなる積層構造体を構成した。しかし、冷却工程に限って実施例2とは条件を変更した。本実施例では窒化ガリウムコンタクト層をT'たる1100℃で成長させた後、抵抗加熱型ヒーターに投入する電力を減ずることにより950℃に降温する第1の冷却工程を実施した。第1の冷却工程に於ける冷却速度は60℃/分とした。950℃から800℃には15℃/分の速度で冷却し第2の冷却工程の第1段とした。積層構造体の温度を800℃に冷却した後は引き続き80

0℃に15分間保持した。一定温度で一定の期間保持した後、アンモニア-アルゴン混合雰囲気にあるMOCVD反応炉内で毎分15℃の割合で650℃まで積層構造体を冷却して第2の冷却工程の第2段を完了させた。650℃に降温した後は反応炉へのアンモニアの供給を停止し、アルゴンのみを流通させた。650℃から50℃近傍の温度迄は反応炉の外壁に向けて送気することをもって強制的に冷却した。図13に本実施例に於ける冷却工程以後の温度の経時変化を示す。図中の括弧内の数字0は温度を経時的に変化させていない、即ち、一定の温度に保持されている状態を示す。

【0052】室温近傍に冷却後に反応炉から積層構造体を取り出した。積層構造体の一片からイオンシニング（ion thinning）法により断面TEM像を観察するための試料を作成した。断面TEM像の観察では直径を約1～10nmとする微結晶体の存在が確認された。分析用の電子顕微鏡による微小領域に於ける組成分析では、微結晶体内部のインジウムの濃度は微結晶体の周辺の領域に比較すれば定性的ではあるが高い傾向があるように観測された。即ち、インジウムの濃度の観点からしても、本発明に係わる加熱処理は発光層内にインジウム濃度を異にする相の発生をも促すものと把握された。

【0053】また、積層構造体の一部を利用して実施例2に記載と同様の電極構成を有するLEDを作成した。LEDからは順方向の電流値を20mAとした場合に波長を約440nmとする青色の発光が得られた。この青色発光が仮に、インジウムを含有する上記の如く微結晶体からのものとすれば、この微結晶体内のインジウム濃度（組成比）は公知の実験結果（特公昭55-3834号公報参照）を参照すれば約0.20（約20%）と計算された。

【0054】（実施例4）実施例2に記載の成長条件に従い窒化ガリウム（GaN）緩衝層及び窒化ガリウム・インジウム（GaInN）発光層を順次、c面サファイア上に堆積した。但し、本実施例では窒化ガリウム・インジウム発光層の層厚は約42nmとした。Tを850℃として発光層の成長を終了した後は、発光層をMOCVD反応炉より一旦、取り出すために反応炉の外周囲に冷気を強制的に送風して室温近傍の温度迄冷却した。850℃から約100℃に降温するに約25分間を要し、更に室温近傍の温度（約26℃）に冷却するにはそれより約20分間を費やした。反応炉から外部へ取り出し発光層の表面を市販の弗化アンモニウム（ $\text{NH}_4\text{F}$ ）水溶液に浸し、主に表面の自然酸化膜の除去を期して処理した。乾燥後、表面処理を施した発光層を一般のプラズマ化学堆積法（CVD）装置内の窒化珪素膜（SiN）を堆積するための通常の然るべき位置に水平に載置した。その後、CVD装置内の真空への排気操作、シラン（ $\text{SiH}_4$ ）及びアンモニアガスの原料ガスのCVD装置内

への導入操作、CVD装置内の真空度を堆積に適する圧力に安定させる操作等の窒化珪素膜を被堆積物表面上に堆積ための準備操作を実施した。然る後、CVD装置内に導入した原料ガス分子を周波数を13.56メガヘルツ（MHz）とするマイクロ波で励起してプラズマとなし、窒化ガリウム・インジウム発光層上への窒化珪素膜の堆積を開始した。窒化珪素膜の堆積は同膜の膜厚が約100nmに至る迄の約4分間に亘り継続した。窒化珪素膜の堆積期間中は基板の温度を350℃に維持した。堆積した窒化珪素膜表面の色合い（干渉色）から判断して直径2インチの上記基板の一主面上に成長した発光層の周縁約3mmより中央部にはほぼ均一な膜厚の窒化珪素膜が堆積されていると判断された。市販のエリプソメーターを利用した窒化珪素膜の屈折率からは窒化珪素膜は $\text{Si}_3\text{N}_4$ に近い組成を持つと解釈された。

【0055】窒化珪素（ $\text{Si}_3\text{N}_4$ ）膜の堆積を終えた後に、加熱処理用途の保護膜としての窒化珪素膜を被着させたままの窒化ガリウム・インジウム発光層を加熱処理専用の炉体内に室温近傍の温度で挿入した。この加熱処理専用炉は石英製円筒炉心管の外周囲に配置した螺旋状に巻上げた発熱体（商品名カンタルA1線）からの発熱を利用して加熱するものである。炉内の雰囲気をアルゴンとした上で発熱体に流通する電流を増加させ保護膜付き発光層の温度を室温から発光層を成長した温度850℃（＝T℃）に毎分約50℃の速度で上昇させた。850℃に正確に5分間保持した。この保持後、本発明の昇温工程を施すために、発光層の温度を1050℃に毎分50℃の割合で4分間を掛けて昇温した。1050℃に到達後、正確に5分間保持して発光層に加熱工程の前工程に付した。加熱処理を施す間は炉内の雰囲気はアンモニア-アルゴン混合雰囲気とした。継続して、1050℃から1000℃に一定の速度で5分間で経時的に降温する加熱工程の後工程を施した。従って、加熱工程に要した合計の時間は10分間であった。加熱工程の終了後は1000℃から950℃に毎分25℃の速度で降温して第1の冷却工程をなした。引き続き950℃から650℃までより緩慢な20℃の割合で冷却して第2の冷却工程をなした。第2の冷却工程での冷却速度は、発光層を構成する窒化ガリウム・インジウムとそれに被着させた窒化珪素膜との熱膨張率の相違により危惧される、発光層内の熱歪を焼鈍する意図で設定されたものである。650℃から炉内に熱伝導率を大とする水素ガスを流通して未だ強制的に発光層の温度を室温迄冷却した。図14に、一旦冷却した発光層を再び昇温する工程とそれに引き続く加熱及び冷却工程を通しての経時的な温度変化を示す。

【0056】成長後、一旦冷却して外部に取り出したものの、その後本発明の昇温、加熱及び冷却の全工程を経過した発光層の断面TEM像には、主体相内に散在する略球状の微結晶体の形態を呈するからなる従属相の発生



が認められた。微結晶体の直径は概ね、数十nmであった。また、分析用電子顕微鏡に付帯するEPMAを利用した組成分析の結果によれば従属相（微結晶体）と主体相とではインジウム濃度の差異が認められ、主体相よりも従属相により多量のインジウムが含有される結果となった。即ち、結晶組織的に不均一な発光層は発光層の形成直後に継続して昇温、加熱及び冷却工程を施工せず、成長後に或る工程を経た発光層に間欠的に全工程を施しても形成できる。また、主体相と従属相とから結晶組織的に不均一な本実施例の発光層はヘリウム（He）－カドミウム（Cd）レーザー光を励起光源により中心波長を約430nmとし、半値幅を約20nmとする青色帯フォトルミネッセンス（PL）発光が放射された。

【0057】（比較例2）実施例4に記載の窒化ガリウム・インジウム発光層にあって、成長終了後に実施例4の手順により窒化珪素膜を冠した状態に止めた発光層を試料として、発光層の内部構造とPL発光特性を比較した。結晶の内部構造を比較するに、発光層に昇温から冷却に及ぶ加熱処理を施していない試料には主体相と従属相とへの明確な分離が認められなかった。発光層上に窒化珪素膜を被着した際に、窒化珪素と窒化ガリウム・インジウムとの間の熱膨張率等の相違に因る歪が発光層内に従属相（微結晶体）の発生を誘引するかと思われたが、断面TEM像には微結晶体の存在も確認されず、従って、結晶組織的に単一な組織層であるものと判断された。また、PLスペクトル上には波長を約415nmとする青紫色の近紫外スペクトルの他、波長365nm近傍に窒化ガリウムのバンド端に帰結されるピークが観測された。しかし、青紫色を呈するPLピークの発光強度は実施例4のそれに比較して1/10以下の微弱なものであり、上記のバンド端の強度とほぼ同等であった。青色帯の半値幅は明らかに実施例4のそれとは異なり、約45nmと極端に拡散したものとなった。

【0058】

【発明の効果】LED等の発光素子にあって発光スペクトルの半値幅が縮小される。発光スペクトルの半値幅の縮小は発光素子からの発光をより単色化するに効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】窒化ガリウム・インジウム発光層を備えた代表的な従来のLED用途積層構造の断面模式図である。

【図2】従来に於ける積層構造体を成長するための温度変化の一例を示す図である。

【図3】本発明の加熱処理方法の経時的な温度変化を例示する図である。

【図4】X線回折角度と結晶格子面の配向性の相関分布図の一例を示す図である。

【図5】従来のLEDから放射される発光スペクトルと、本発明に係わる発光層を備えたLEDの青色帯域の発光スペクトルを併せて提示する図である。

【図6】実施例1の温度プロファイルを示す図である。図中の数字は分単位の温度変化量を表しており、負符号（－）は降温、冷却時の速度を意味している。

【図7】実施例1で使用した常圧MOCVD装置の構成の概略を示す図である。

【図8】実施例1の発光層の主体相の内部に発生させた微結晶体の直径の分布を示す図である。

【図9】従属相である略球状の微結晶体の存在を示す断面TEM像の模式図の一例である。

【図10】実施例2の積層構造体の断面模式図である。

【図11】実施例2の温度の経時的時間変化を示す図である。

【図12】実施例2に記載の発光層の内部に加熱処理後に観測される微結晶体の直径の分布を示す図である。

【図13】実施例3の温度プロファイルを示す図である。

【図14】実施例4の温度プロファイルを示す図である。

【符号の説明】

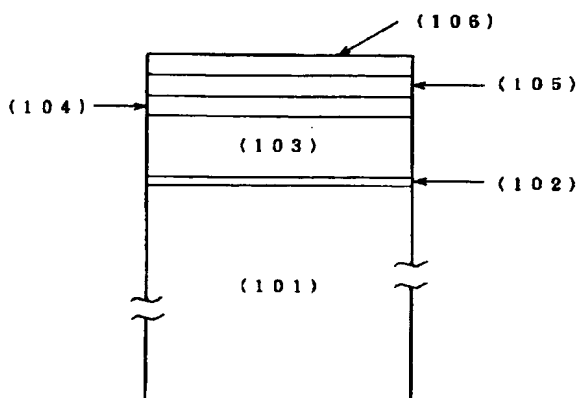
- (101) 基板
- (102) 緩衝層
- (103) 下部クラッド層
- (104) 発光層
- (105) 上部クラッド層
- (106) コンタクト層
- (107) 基板となる材料の表面を清浄とするためのサーマルエッチング過程への昇温過程
- (108) サーマルエッチング過程
- (109) サーマルエッチングを実施する温度より緩衝層の成長温度へ冷却する過程
- (110) サーマルエッチングを施した基板表面上に緩衝層を成長する過程
- (111) 低温で成長した緩衝層上に下部クラッド層を成長するための温度に昇温する過程
- (112) 一定の温度で下部クラッド層を成長する過程
- (113) 下部クラッド層の成長を終了した後、発光層の成長温度へ温度を降下させる過程
- (114) 発光層の成長を行う過程
- (115) 上部クラッド層及びコンタクト層への形成過程
- (116) 上部クラッド層及びコンタクト層の形成過程
- (117) 冷却過程
- (118) MOCVD反応炉
- (119) 基板支持台
- (120) MOCVD反応炉と真空ポンプの間に設置した開閉バルブ
- (121) 真空ポンプ
- (122) ガス導入孔



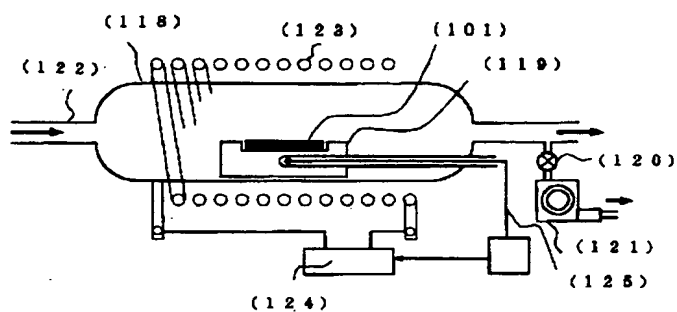
- (123) 高周波コイル
- (124) 高周波供給電源
- (125) 熱電対
- (126) 積層構造体
- (127) 従属相たる微結晶体

- (128) 結晶格子像
- (129) 主体相
- (130) 結晶格子の配列が乱れた領域
- (131) p型電極 (正極)
- (132) n型電極 (負極)

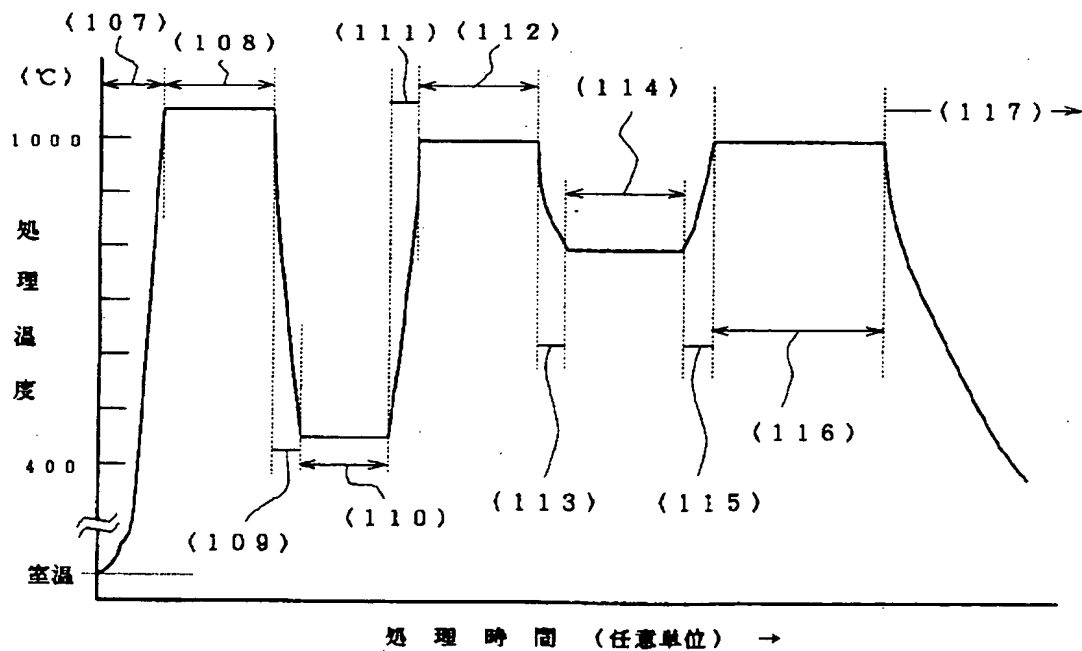
【図1】



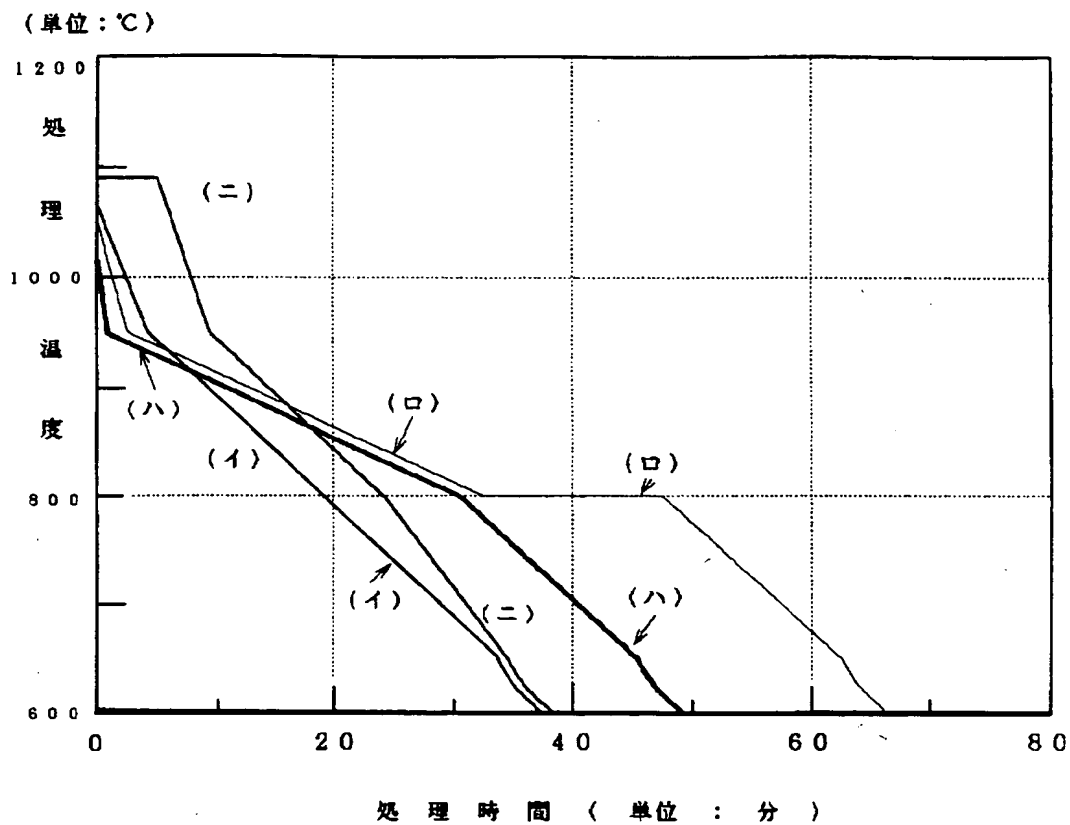
【図7】



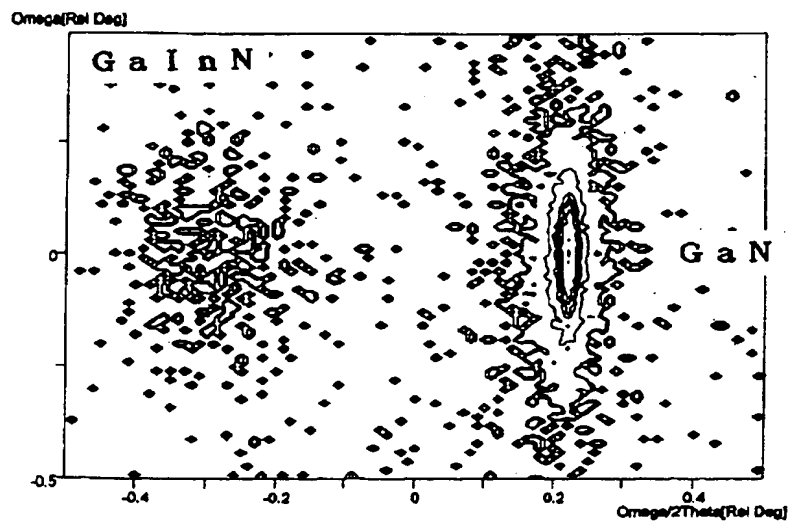
【図2】



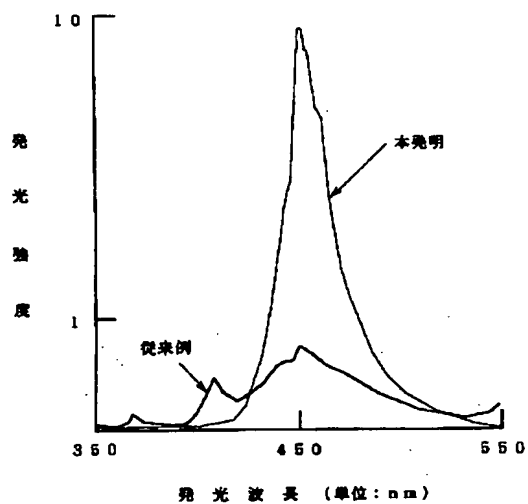
【図3】



【図4】

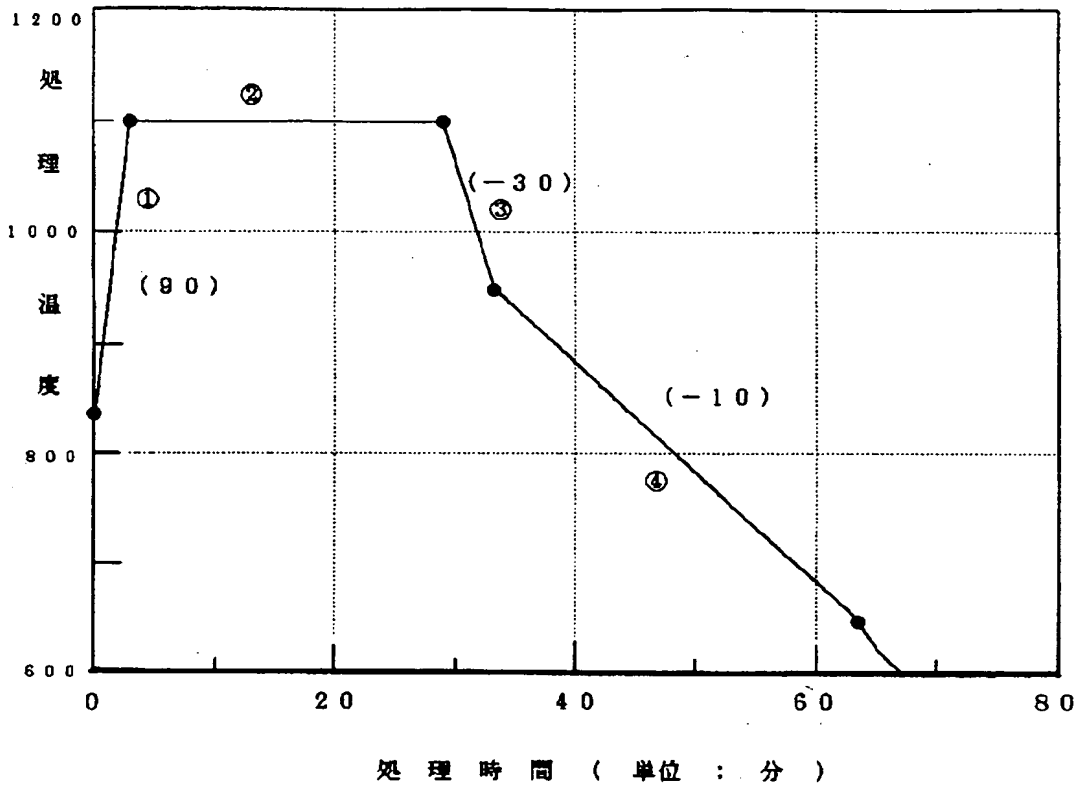


【図5】

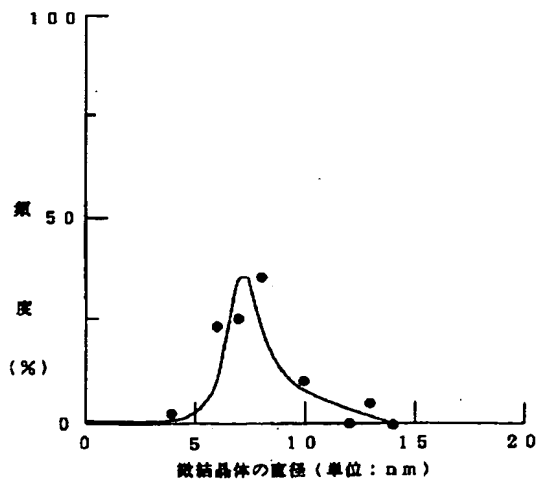


【図6】

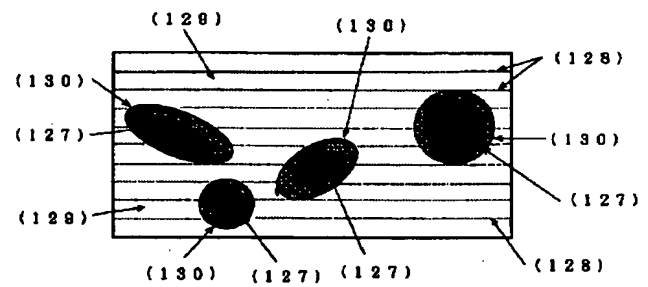
(単位:℃) ①昇温工程 ②加熱工程 ③第1の冷却工程 ④第2の冷却工程



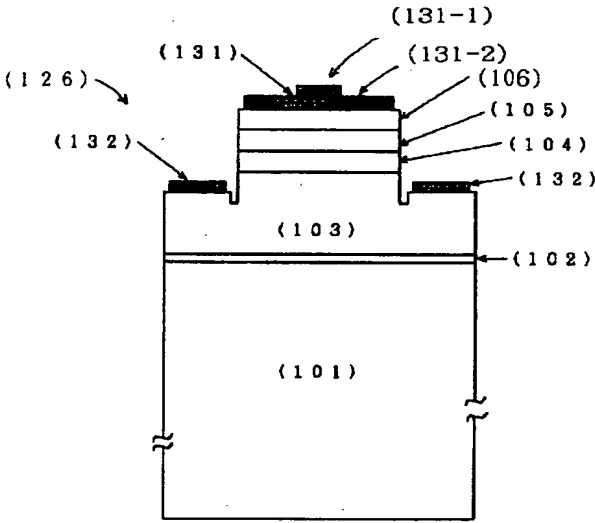
【図8】



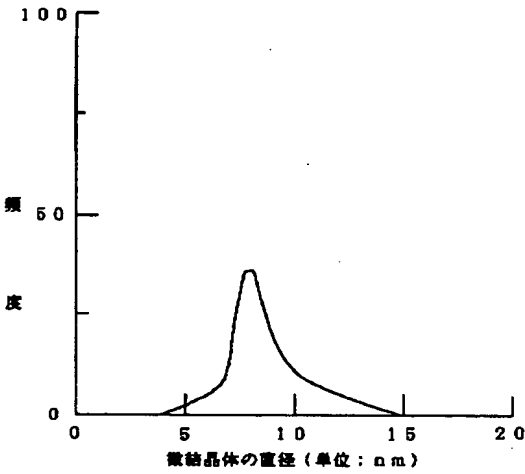
【図9】



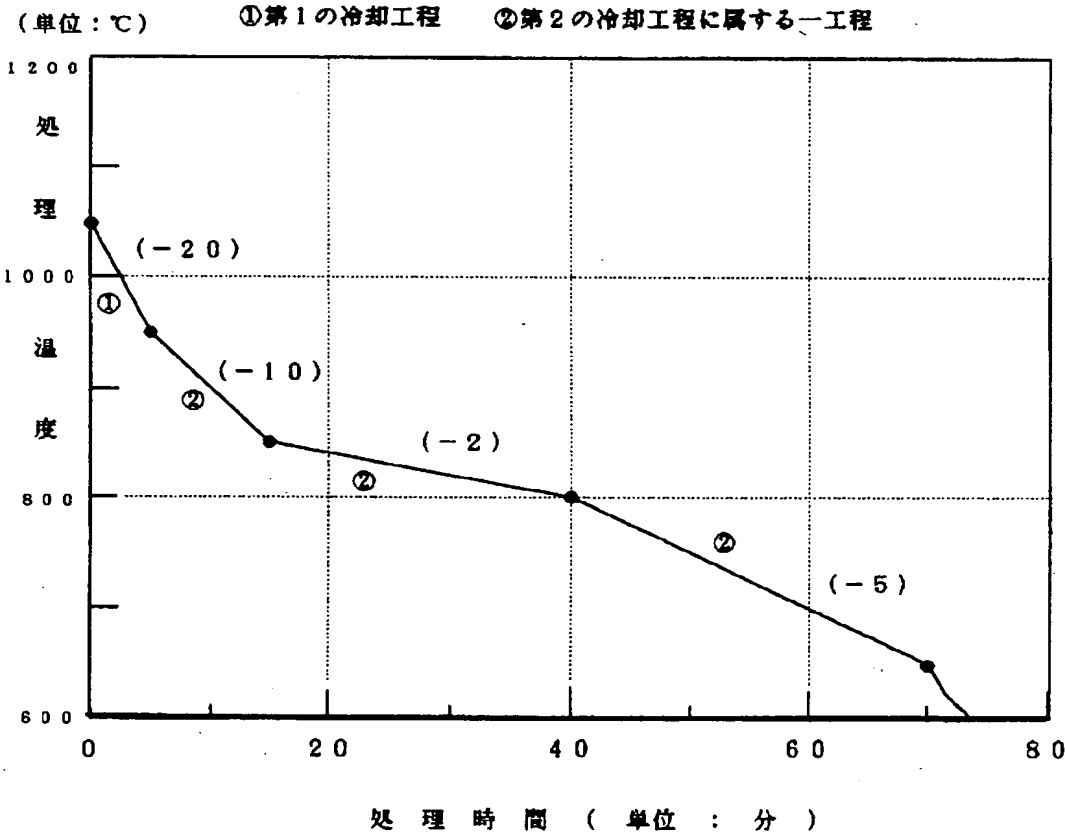
【図10】



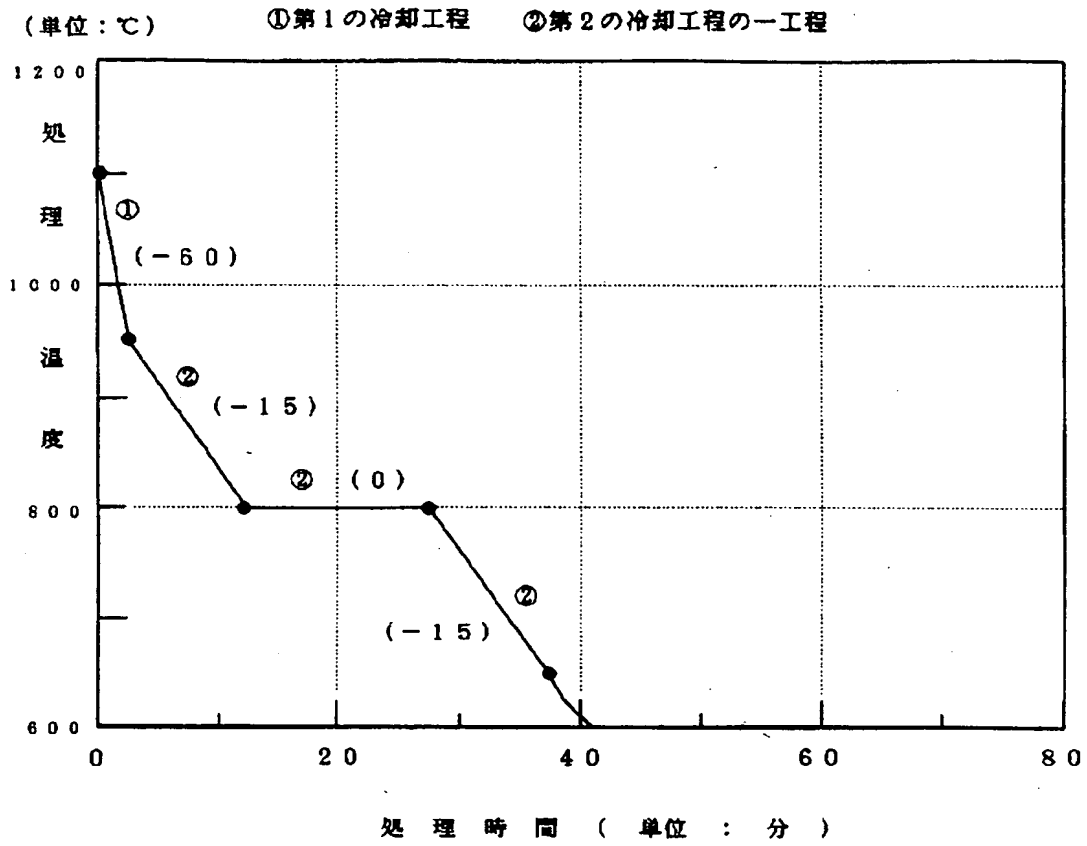
【図12】



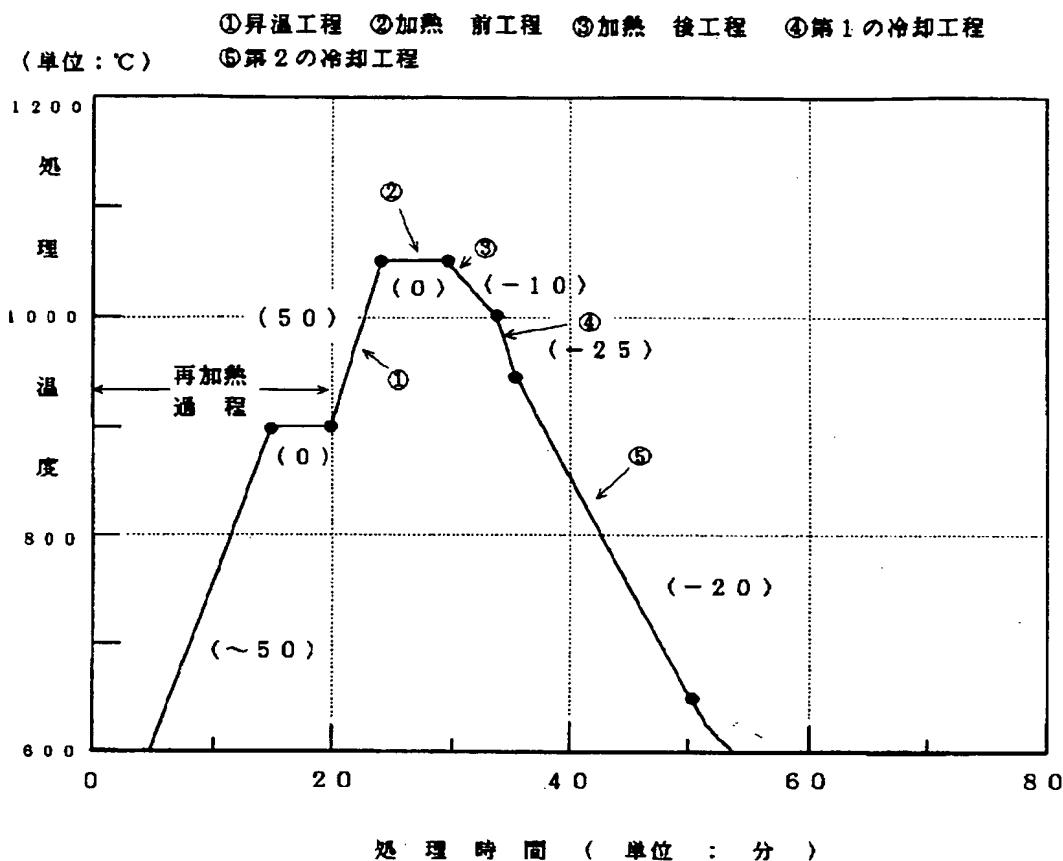
【図11】



【図13】



【図14】



## 【手続補正書】

【提出日】平成9年6月4日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】発光層の形成を終了した後は、再び昇温して上部クラッド層等を形成するための昇温過程(115)に移行する。上部クラッド層は窒化アルミニウム・ガリウム混晶層から構成するのが一般的である。その形成温度は概ね950℃～1200℃の温度に設定されている。従って、この過程では発光層は発光層の成長温度から950℃～1200℃の範囲の温度へ昇温される。しかし、従来技術に於いてこの昇温過程での昇温速度を明確に規定した例はない。昇温後は発光層上に上部クラッド層及びコンタクト層を形成する過程(116)となる。コンタクト層は窒化ガリウムから構成するのが通常である。その形成温度は上部クラッド層の場合とほぼ同様の約950℃～1200℃前後の温度とするのが一般的である。従って、発光層上に機能層を重層させる際に

は、云わば発光層はその成長温度よりもより高温に暴露されるのが通例である。発光層上へ機能層を重層するために発光層が高温に曝される期間は、最低限所望の層厚に至る迄実施される機能層の成膜時間である。通常は機能層の成長を開始する以前に、成長用原料ガスの流量の安定化等のために高温の機能層成長温度に暫時待機する期間を設けるのが一般的である。発光層上への機能層の配置に伴い発光層が高温に暴露される期間は、従来例に於いては機能層の成長開始以前の待機期間を含めて5分から240分間(「固体物理」、第25巻第6号(1990年6月)、35～41頁)、或いは約60分間である(J. Crystal Growth、98(1989)、209～219頁。)。これら従来に於ける高温での待機時間はあくまでも所望する層厚の機能層を得るために要する成長期間から決定されるものである。この発光層の成長温度より高温に発光層が滞在する期間が長期に亘れば、発光層の結晶組織に変化を来すであろうことは十分に推測される。しかし、現時点に於いて発光層をその成長温度より高温で保持する場合に結晶組織の変遷の観点から高温での滞在期間を明確に規定した例は

知られていない。窒化ガリウム・インジウム結晶層を発光層とする上記の如くの積層構造体の形成が完了した後は、積層構造体を室温近傍の温度迄降温する冷却工程

(117)に移行する。室温近傍の温度には自然放冷によって降温するのが通例であるが、冷却(降温)速度を規定する技術例がある(特開平8-32113号公報参照)。従来の技術例に於いて冷却(降温)速度を規定する目的は積層構造体が被る歪の量の低減にある(上記の特開平8-32113号公報参照)。即ち、この従来技法は冷却時に於ける急激な温度変化に因り積層構造体の全体にクラック等の不具合が発生するのを抑制するための手段であって、特に窒化ガリウム・インジウム発光層の内部の結晶組織或いは混晶組成の不均一化を意識的に変更することを意図した手段となつてはならない。即ち、窒化ガリウム・インジウム結晶層を発光層として包含する積層構造体を形成する従来の方法にあつても、発光層の不均一化を促進する若しくは結晶学的な内部組織等に変更を加えることを意図した特別な手段、例えば適当な昇温或いは冷却手段を備えた発光層の形成方法は未だ開示されていない。要約すれば、混晶組成比の乱雑性を備えた窒化ガリウム・インジウム結晶層を安定して得る特定の目的をもった窒化ガリウム・インジウム発光層の形成方法は、従来技術に於いて採用されるに至っていない。

#### 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】本発明では、 $T^{\circ}\text{C}$ から活性層の加熱温度である $T'^{\circ}\text{C}$ へ昇温する際の昇温速度を毎分 $30^{\circ}\text{C}$ 以上、例えば $50^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とする。昇温速度がこれより遅いとIn原子が転位等の欠陥に集中し易くなるからである。発光層を $T^{\circ}\text{C}$ からより高温へと加熱する過程は、いわば発光層を構成するインジウム含有III族窒化物半導体層にあって主体相内に従属相の形成を誘引する「核」を発生させる段階である。この「核」を起源にしてやがて従属相に発展する。従属相は例えば、通常の透過電子顕微鏡(TEM)を利用した活性層の断面TEM観察法により、その存在を確認できる。断面TEM法では、主体相に断面形状を台形状或いは円形状などとする粒状の従属相が散在する模様をコントラスト像として撮像できる。断面TEM像にあってインジウム濃度を主体相に比較して大とする従属相は、主体相からの背景上に黒色を帯びた多くは円形状或いは楕円状のコントラストとして観測される。この黒色コントラストは転位或いは積層欠陥に起因する半ば直線状の陰影とは明らかに起因を相違するものである。従って、この黒色コントラストが発生している状況から従属相の分布状況や存在密度等の情報が獲得できる。相内のインジウム濃度はEPM(電子線マ

イクロアナリシス)等の微小領域の組成分析機能を備えた一般的な分析用電子顕微鏡(分析電顕)などを利用すれば知ることができる。

#### 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】上記した断面TEM法による観察では、加熱温度を高温とする程従属相の体積が増加する傾向が認められる。また、高温での加熱時間の延長により従属相の体積は増加する。主体相中にほぼ孤立して散在する従属相の体積が増加すれば、従属相をなす結晶体相互の融着、融合の機会が増す。微結晶体の融合が顕著に進行すれば従属相が占有する体積は不必要に増加する。微結晶体(従属相)の体積の増大は禁止帯幅(band gap)の低下をもたらすのは、シリコン(Si)微結晶体の発光に関する最近の研究成果が教えるところである(B. Delley and E. F. Steigmeier, Phys. Rev., 47 (1993), 1397.)。青色帯或いは緑色帯などの短波長領域の発光を意図した窒化ガリウム・インジウム発光層を一例にすれば、主体相中の微結晶体(従属相)の相互の融合の結果による微結晶体の体積は禁止帯幅の拡張による発光波長の不必要な長波長化をもたらす、所望する短波長の発光を得る際に支障となる。また、個々の微結晶体にあつてもその体積の増加率は必ずしも一定ではない。加熱過程の期間が冗長となると体積増加率の相違に基づく微結晶体相互の体積の差異はより顕著に発現する。上記の如く(前記のPhys. Rev., 43 (1993)参照)、微結晶体の体積(或いは表面積)は発光波長に影響を与える。即ち、発光層の加熱時間の過度の延長は微結晶体の体積の差異を顕著にし、発光波長の不画一化を誘発する不具合を招く。本発明では

(1)加熱により活性層の損失を来たさず、発光強度の低下を帰結しない期間であること、(2)相互融合による顕著な結晶体(従属相)の体積の増加に起因する発光波長の長波長側への移行を帰結しない期間であること、及び(3)結晶体(従属相)の体積に適度の増加をもたらす且つ体積の画一化に寄与する期間であることを根拠として温度 $T'^{\circ}\text{C}$ に於ける活性層の加熱時間を60分以内に制限する。温度 $T'^{\circ}\text{C}$ での加熱時間が60分を越えると活性層の熱的損壊、変性の度合いが顕著となり、発光強度に優れる活性層などを得るに不都合である。また、個々の結晶体(従属相)の体積増加率の相違による結晶体の体積の差異が大きくなり、発光スペクトルの半値幅が拡闊するなど単色性(発光色の純度)に優れる発光をもたらす活性相を獲得するに支障を来す。温度 $T'^{\circ}\text{C}$ での加熱期間が逆に極端に短いと、個々の結晶体(従属相)がほぼ一定の体積に成長するに充分な熱エネルギー

一が付与されない。この場合、結晶体（従属相）の体積は発光波長の長波長側へのシフトするまでには十分に肥大するに至らず、比較的小体積を維持して主体相内に散在する場合が多い。従って、所望の波長の発光をもたらすのに適する体積を保有する結晶体（従属相）を十分に均等に形成させる手段には至らない。断面TEM法を利用した観察結果を基に判断すれば、加熱温度 $T'$ ℃に於ける最低の処理時間として概ね3分間が推奨される。例えば、加熱処理時間を比較的短時間である約4～5分間程度に設定しても、加熱処理温度を適宜調整すれば本発明に係わる不均質な結晶組織を有する活性層は十分に形成し得ることが断面TEM技法による活性層内部の結晶構造の観察結果から知れる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】第1の冷却工程に引き続く第2の冷却工程では、第1の冷却工程での比較的、急激な冷却で活性層内部に新たに付与された熱歪に起因する機械的な変形を焼鈍により回復させることを主たる目的として設ける工程である。従って、この冷却工程では、第1の冷却工程に於ける冷却速度 $v$ より小さい冷却速度 $w$ を採用する。第1の冷却工程に於ける冷却速度 $v$ を $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上に規定していることから $w$ は毎分 $20^\circ\text{C}$ を越えない緩い冷却速度とする。第2の冷却工程では、第1の冷却工程とは逆に冷却速度を小さくする程、変形を回復するための焼鈍の効果は上げられる。第2の冷却工程に於いて冷却速度を小とすることは $950^\circ\text{C}$ から $650^\circ\text{C}$ に到達させる期間の遅延に帰結する。換言すれば、処理時間の延長をもって焼鈍の効果をより発揮させるものである。このため、第2の冷却工程では処理時間を延長してより焼鈍の効果を得るために $950^\circ\text{C}$ から $650^\circ\text{C}$ の範囲の或る一定の温度で保持する処理手法も許容される。図3に活性層の冷却過程に於ける経時的な変化例を提示する。同図では活性層の加熱処理を終了した時点を便宜上、時間にして零(0)としてある。冷却工程に於ける温度の変化の例を図3に温度プロファイル(イ)～(二)で示す。

(イ) 活性層の加熱処理を $1080^\circ\text{C}$  ( $T' = 1080^\circ\text{C}$ ) で30分間行った後、 $1080^\circ\text{C}$ より $950^\circ\text{C}$ へ毎分 $30^\circ\text{C}$ の速度で冷却する第1の冷却工程と、継続して $950^\circ\text{C}$ から $650^\circ\text{C}$ へ毎分 $10^\circ\text{C}$ の割合で冷却する第2の冷却工程とを採用した温度変化を示すプロファイル。

(ロ)  $850^\circ\text{C}$  ( $T = 850^\circ\text{C}$ ) で成長させた窒化ガリウム・インジウム活性層上に、 $1150^\circ\text{C}$  ( $T' = 1150^\circ\text{C}$ ) で窒化アルミニウム・ガリウム混晶からなる上部クラッド層及び $1050^\circ\text{C}$  ( $T' = 1050^\circ\text{C}$ ) で窒

化ガリウムからなるコンタクト層を堆積した後、 $1050^\circ\text{C}$ から $950^\circ\text{C}$ に毎分 $40^\circ\text{C}$ の速度で2.5分間で降温する第1の冷却工程と、引き続き $950^\circ\text{C}$ から $800^\circ\text{C}$ に $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で降温させた後、一旦、 $800^\circ\text{C}$ に15分間に亘り保持して更に、 $800^\circ\text{C}$ より $650^\circ\text{C}$ に $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で降温する第2の冷却工程とを採用した温度変化を示すプロファイル。

(ハ)  $800^\circ\text{C}$ で成長させた活性層 ( $T = 800^\circ\text{C}$ ) 上への $1020^\circ\text{C}$ での上部クラッド層並びにコンタクト層を合計35分間に亘り堆積させる操作をもって本発明の加熱処理をなした後 ( $T' = 1020^\circ\text{C}$ )、 $1020^\circ\text{C}$ から $950^\circ\text{C}$ に $70^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で1分間で降温する第1の冷却工程と、 $950^\circ\text{C}$ から活性層の成長温度とした $800^\circ\text{C}$ に毎分 $5^\circ\text{C}$ の速度で降温する過程と $800^\circ\text{C}$ から $650^\circ\text{C}$ に毎分 $10^\circ\text{C}$ の速度で降温する過程とからなる第2の冷却過程を実行する際の温度変化を示すプロファイル。

(ニ)  $900^\circ\text{C}$ で窒化アルミニウム・ガリウム・インジウム結晶 ( $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$ :  $x+y+z=1$ ,  $0 < x, y, z < 1$ ) からなる活性層を形成し (即ち、 $T = 900^\circ\text{C}$ )、同活性層上に $1080^\circ\text{C}$ で20分間に亘り窒化アルミニウム・ガリウム混晶 ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ :  $0 < x < 1$ ) からなる上部クラッド層を成長させることをもって本発明の加熱処理を代用した後 (即ち、 $T' = 1080^\circ\text{C}$ )、成長装置内の雰囲気ガスを十分に切り換えるために5分間同成長温度 ( $=T'$ ) に保持した後、同一の成長装置内で $950^\circ\text{C}$ へ $40^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度での降温して第1の冷却工程を終え、継続して $950^\circ\text{C}$ から $800^\circ\text{C}$ に $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で、更に $800^\circ\text{C}$ から $650^\circ\text{C}$ に $15^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で冷却する2段階の冷却で第2の冷却工程を経た温度プロファイル。

上記の(ニ)の温度の経時的变化の例に記載した様に、本発明の加熱処理を代用する成長操作が終了した後、続けて同温度に保持する操作が必要とされる場合であっても、成長操作及び成長操作に付随する操作を完了させるために活性層を温度 $T'$ に滞在させる期間は、合計して本発明に規定する通り60分間以内に留める。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正内容】

【0047】上記の積層構造体(126)を構成する最表層の窒化ガリウムからなるコンタクト層(106)の成長を終了した直後に、同積層構造体(126)を形成したと同一の反応炉(118)内に於いて積層構造体(126)の温度を降温させる冷却工程に付した。先ず、III族元素原料の成長炉(118)への供給を停止し、流通するガスをアンモニアとアルゴンとして炉(118)内をアンモニア-アルゴン混合気体で充填させ



た。この混合気体雰囲気内で基板(101)の温度で代表させた積層構造体(126)の温度を1050℃(=T'℃)から毎分20℃の降温速度をもって5分間で950℃に降温して第1の冷却工程を終了した。然る後、発光層(104)の成長温度(T℃)とした850℃に毎分10℃の割合で降温し、第2の冷却工程の第1段を終了した。積層構造体(126)の温度が850℃に到達した直後に、反応炉(118)内へのアンモニアガスの流通を停止してアルゴンのみとした。アルゴン単体で構成した雰囲気内で引き続き、積層構造体(126)の温度を850℃から800℃に2℃/分の一定の変化量をもって経時的に温度を変化させ25分間を費やして降

温して第2の冷却工程の第2段を実施した。更に、引き続きアルゴン雰囲気下に於いて積層構造体(126)の温度を800℃から650℃へ5℃/分の降温速度で低下させ、第2の冷却工程の第3段を終了させた。650℃に降温した以降は自然放冷に任せて室温に冷却した。この自然冷却では650℃から約500℃に約25～30℃/分の割合で温度が降下するのが認められ、約60分後に室温に至った。図11に本実施例の降温時に於ける温度プロファイル(温度の時間変化)を示す。同図に於いては降温を開始した時間を零(0)としてある。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第7部門第2区分  
 【発行日】平成11年(1999)12月14日

【公開番号】特開平10-313133  
 【公開日】平成10年(1998)11月24日  
 【年通号数】公開特許公報10-3132  
 【出願番号】特願平9-119633  
 【国際特許分類第6版】

H01L 33/00

【F1】

H01L 33/00 C

【手続補正書】

【提出日】平成11年1月22日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】横幅或いは直径に代表される微結晶体の大きさは、活性層の加熱処理条件の微調整により制御できる。加熱処理の温度 $T'$ ( $^{\circ}\text{C}$ )を許容された範囲内で高温とする程、微結晶体の大きさは一般に大となる傾向がある。加熱処理温度及び期間の範囲内で加熱温度を経時的に変化させる際には、加熱時間に対する温度変化量が緩慢である程、横幅或いは直径を大とする微結晶体が得られる傾向が一般にはある。また、昇温或いは冷却工程に於いて緩やかに昇温或いは降温を施す程、微結晶体の大きさの分布幅は縮小する傾向がある。次の加熱処理を施した一積層構造体を例にして活性層内の微結晶体の分布例を述べる。積層構造体は $830^{\circ}\text{C}$ ( $T=830^{\circ}\text{C}$ )でインジウム組成比を約0.06(約6%)とする層厚約60nmの窒化ガリウム・インジウム活性(発光)層( $\text{Ga}_{0.94}\text{In}_{0.06}\text{N}$ )を成長させた後、 $1100^{\circ}\text{C}$ ( $T'=1100^{\circ}\text{C}$ )に約 $125^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度をもって昇温し層厚を約120nmとする窒化アルミニウム・ガリウム混晶( $\text{Al}_{0.10}\text{Ga}_{0.90}\text{N}$ )及び層厚が約100nmのp型の窒化ガリウムを合計にして30分間で順次、重層する成長操作をもって加熱処理をなした後、 $950^{\circ}\text{C}$ に毎分 $30^{\circ}\text{C}$ の割合で、 $950^{\circ}\text{C}$ から $750^{\circ}\text{C}$ に $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で20分間で、 $750^{\circ}\text{C}$ から $650^{\circ}\text{C}$ に $15^{\circ}\text{C}$ の割合で冷却処理を施したものである。その後はこの昇温、加熱及び冷却各工程を施したMOCVD成長用反応炉の外部から冷風を強制的に送気して室温(約 $24^{\circ}\text{C}$ )迄、約40分間を消費して冷却した。断面TEM法での観察に依れば、この加熱処理によって発生する略球状の微結晶体の直径はほぼ、約3nmから約12nmの範囲に分布しており、平均の直径は約8nmであった。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正内容】

【0047】上記の積層構造体(126)を構成する最表層の窒化ガリウムからなるコンタクト層(106)の成長を終了した直後に、同積層構造体(126)を形成したと同一の反応炉(118)内に於いて積層構造体(126)の温度を降温させる冷却工程に付した。先ず、III族元素原料の成長炉(118)への供給を停止し、流通するガスをアンモニアとアルゴンとして炉(118)内をアンモニア・アルゴン混合気体で充填させた。この混合気体雰囲気内で基板(101)の温度で代表させた積層構造体(126)の温度を $1050^{\circ}\text{C}$ (= $T'$  $^{\circ}\text{C}$ )から毎分 $20^{\circ}\text{C}$ の降温速度をもって5分間で $950^{\circ}\text{C}$ に降温して第1の冷却工程を終了した。然る後、発光層(104)の成長温度( $T^{\circ}\text{C}$ )とした $850^{\circ}\text{C}$ に毎分 $10^{\circ}\text{C}$ の割合で降温し、第2の冷却工程の第1段を終了した。積層構造体(126)の温度が $850^{\circ}\text{C}$ に到達した直後に、反応炉(118)内へのアンモニアガスの流通を停止してアルゴンのみとした。アルゴン単体で構成した雰囲気内で引き続き、積層構造体(126)の温度を $850^{\circ}\text{C}$ から $800^{\circ}\text{C}$ に $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の一定の変化量をもって経時的に温度を変化させ25分間を費やして降温して第2の冷却工程の第2段を実施した。更に、引き続きアルゴン雰囲気下に於いて積層構造体(126)の温度を $800^{\circ}\text{C}$ から $650^{\circ}\text{C}$ へ $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の降温速度で低下させ、第2の冷却工程の第3段を終了させた。 $650^{\circ}\text{C}$ に降温した以降は自然放冷に任せて室温に冷却した。この自然冷却では $650^{\circ}\text{C}$ から約 $500^{\circ}\text{C}$ に約 $25\sim 30^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の割合で温度が降下するのが認められ、約60分後に室温に至った。図11に本実施例の降温時に於ける温度プロファイル(温度の時間変化)を示す。同図に於いては降温を開始した時間を零(0)としてある。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正内容】

【0056】成長後、一旦冷却して外部に取り出したものの、その後本発明の昇温、加熱及び冷却の全工程を経過した発光層の断面TEM像には、主体相内に散在する略球状の微結晶体の形態を呈するからなる従属相の発生が認められた。微結晶体の直径は概ね、十数nmであった。また、分析用電子顕微鏡に付帯するEDPAを利用した組成分析の結果によれば従属相（微結晶体）と主体相とではインジウム濃度の差異が認められ、主体相よりも従属相により多量のインジウムが含有される結果となった。即ち、結晶組織的に不均一な発光層は発光層の形成直後に継続して昇温、加熱及び冷却工程を施工せず、成長後に或る工程を経た発光層に間欠的に全工程を施しても形成できる。また、主体相と従属相とから結晶組織的に不均一な本実施例の発光層はヘリウム（He）－カドミウム（Cd）レーザー光を励起光源により中心波長を約430nmとし、半値幅を約20nmとする青色帯フォトルミネッセンス（PL）発光が放射された。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正内容】

【0057】（比較例）実施例4に記載の窒化ガリウム・インジウム発光層にあって、成長終了後に実施例4の手順により窒化珪素膜を冠した状態に止めた発光層を試料として、発光層の内部構造とPL発光特性を比較した。結晶の内部構造を比較するに、発光層に昇温から冷却に及ぶ加熱処理を施していない試料には主体相と従属相とへの明確な分離が認められなかった。発光層上に窒化珪素膜を被着した際に、窒化珪素と窒化ガリウム・インジウムとの間の熱膨張率等の相違に因る歪が発光層内に従属相（微結晶体）の発生を誘引するかと思われたが、断面TEM像には微結晶体の存在も確認されず、従って、結晶組織的に単一な組織層であるものと判断された。また、PLスペクトル上には波長を約415nmとする青紫色の近紫外スペクトルの他、波長365nm近傍に窒化ガリウムのバンド端に帰結されるピークが観測された。しかし、青紫色を呈するPLピークの発光強度は実施例4のそれに比較して1/10以下の微弱なものであり、上記のバンド端の強度とほぼ同等であった。青色帯の半値幅は明らかに実施例4のそれとは異なり、約45nmと極端に拡散したものとなった。